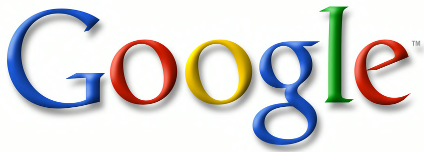



LIBRARIES
06643 3





Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

CHEMIE,

Physik und Krystallkunde.

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1888.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1891.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter Mitwirkung von

O. T. Christensen, A. Elsas, W. Fahrion, A. Fock,
C. Hell, A. Kehrer, F. W. Küster, C. Laar, E. Ludwig,
F. W. Schmidt, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1888.

Erster Theil.

Allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie sowie organische Chemie bis Säuren der Fettreihe incl.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1891.


-7837-
ASTOR LIBRARY
MAR
1
1892
NEW YORK

Für den vorliegenden ersten Theil des „Jahresberichts über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften“ ist bearbeitet worden:

Die Zusammenstellung der Literatur von Professor Fittica;

Die allgemeine und physikalische Chemie von Professor Fittica (Krystallkunde und allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen), Dr. Fock (thermisch-chemische Untersuchungen) und Dr. Elsas (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

Die anorganische Chemie von Professor Hell;

Die organische Chemie von Dr. Christensen (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Harnstoffe, Harnsäure, Kohlenwasserstoffe, Halogen- und Nitroverbindungen), Dr. Küster (Amine, Diazo- und Azoverbindungen), Dr. Sonne (Alkohole, Phenole), Dr. Schmidt (Aldehyde, Ketone, Campher, Chinone), Dr. Kehrer (Säuren der Fettreihe).

F. Fittica.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde:

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen:

Thermisch-chemische Untersuchungen:

Elektrisch-chemische Untersuchungen:

Anorganische Chemie.

Metalle:

Organische Chemie.

Allgemeines:

Nitroverbindungen der Fettreihe:

Nitroverbindungen der aromatischen Reihe:

Amine der Fettreihe:

S

Amine der aromatischen Reihe:

a) Eigentliche Amine:

S

Alkohole der aromatischen Reihe:

Phenole:

b) Lactone:

Campher und Verwandtes:

Chinone:

Säuren der Fettreihe:

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

L. Sohncke[1]) gab eine Erweiterung Seiner[2]) Theorie der *Krystallstructur*. — In einem anderen Aufsatze kritisirte Er[3]) die Theorie der Krystallstructur von Wulff[4]).

Ein Vortrag von P. Groth[5]) über die *Molekularbeschaffenheit* von *Krystallen*, in welchen namentlich die früher von Lehmann[6]) schon aufgestellte Hypothese der (krystallographisch-) *physikalischen Isomerie* behandelt wurde, bietet seinem Inhalte nach nichts Neues.

Aus Untersuchungen von H. Dufet[7]) über die *Dispersion* der *Axen der optischen Elasticität* bei klinorhombischen *Krystallen* ergab sich (und zwar für *Borax*, *Diopsid*, *Gyps*, *Mono-* und *Dinatriumphosphat*, *Natriumhyposulfit*, *ameisensaures Kupfer* und *Rohrzucker*), dafs der Winkel der optischen Axen nahezu eine lineare Function von $1/\lambda^2$ ist. Die zugleich bestimmten Brechungsexponenten für verschiedene Farben giebt folgende Tabelle wieder:

---

1) Zeitschr. Kryst. **14**, 426 bis 446. — 2) JB. f. 1875, 1; siehe auch JB. f. 1879, 2. — 3) Zeitschr. Kryst. **14**, 417 bis 425. — 4) Daselbst **13**, 503 bis 566; in den JB. f. 1887 nicht übergegangen. — 5) Ann. Phys., Beibl. **12**, 753. — 6) JB. f. 1877, 31 ff. — 7) Ann. Phys. Beibl. **12**, 530; ausführlicher Zeitschr. Kryst. **14**, 633 (Ausz.).

Substanz		Lithium	C	D	Thallium	F
Borax	α	1,4441	1,4445	1,4467	1,4491	1,4517
	β	1,4665	1,4669	1,4694	1,4719	1,4750
	γ	1,4695	1,4699	1,4724	1,4748	1,4778
Diopsid	α	1,6669	1,6675	1,6707	1,6742	1,6980
	β	1,6738	1,6744	1,6776	1,6812	1,6850
	γ	1,6956	1,6962	1,6996	1,7035	1,7077
Natriumhyposulfit	α	1,4849	—	1,4886	1,4919	—
	β	1,5038	—	1,5079	1,5117	—
	γ	1,5311	—	1,5360	1,5405	—
Dinatriumphosphat	α	1,4290	—	1,4321	1,4348	—
	β	1,4330	—	1,4361	1,4389	—
	γ	1,4341	—	1,4373	1,4402	—
Kupferformiat	α	—	—	1,4133	—	—
	β	—	—	1,5423	1,5483	1,5558
	γ	—	—	1,5571	—	—

O. Meyer[1]) beobachtete, dafs durch Einlegen einer Kugel von *Quarz* in *Fluorwasserstoffsäure* diese hiervon nicht gleichmäfsig, sondern an den *Hauptaxen* zunächst angegriffen wurde, so dafs die Kugel allmählich sich verflachte. In der Richtung der Seitenaxen ging die Aetzung mit sehr viel geringerer Intensität vor sich und an drei Stellen der Oberfläche hatte die Säure nicht die geringste Einwirkung gezeigt. Letztere Stellen befanden sich je an den Enden einer Seitenaxe und war daher das Gesammtresultat der Aetzung eine dreieckige Scheibe.

Auf eine Abhandlung von A. Mülheims[2]) über „eine neue Art der *Axenwinkelmessung* und die Bestimmung der Brechungsexponenten nach der Methode der Totalreflexion" kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden.

C. Decharme[3]) beobachtete, dafs eine Lösung von *essigsaurem Blei*, die mit etwa $^1/_5$ Gummilösung gemengt und auf eine Glasplatte gebracht war, bei Berührung mit dem Pol eines starken *Magneten* auf diesem nur kleine *Krystalle* absetzte, von welchen aus gröfsere nach der Umgebung wanderten. Der

[1]) Philad. Acad. Proc. 1888, 121. — [2]) Zeitschr. Kryst. **14**, 202 bis 236. — [3]) Ann. Phys. Beibl. **12**, 71.

Südpol des Magneten soll stärker wie der Nordpol wirken. Mit *saurem chromsaurem Kalium* gelang die Erscheinung besser, mit *schwefelsaurem Kupfer* weniger.

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen.

F. W. Clarke[1]) brachte in einem Aufsatze, betitelt: die Beziehungen des Staates zur *Chemie*, geschichtliche Daten über die Entstehung und Erweiterung von chemischen resp. agricultur-chemischen Anstalten in *Washington*, deren erste Anfänge in das Jahr 1873 fallen.

E. T. Fristoe[2]) brach eine Lanze für die *Chemie* als allgemeines Bildungs- und Erziehungsmittel. Er ist mit Recht der Ansicht, daſs die Bedingungen des Lebens, zu deren Erkenntniſs wir mit Hülfe der Chemie kommen, in erster Linie den Menschen resp. den Schülern unterbreitet werden sollten, mithin also die Grundlehren für die Erkenntniſs von Wasser, Luft und dergleichen. Nicht minder lehrt aber auch die Chemie die innere ursächliche Verknüpfung der Dinge und damit die Existenz (resp. die Nothwendigkeit der Annahme einer solchen) einer höheren Ursache für das zweckvolle Walten des Naturreichs kennen. Leider kann auf den gediegenen Aufsatz hier nicht näher eingegangen werden.

H. Carrington Bolton[3]) lieferte einen Supplement zu Seinem[4]) Katalog *chemischer Zeitschriften.*

Ein Aufsatz von T. St. Hunt[5]) über die *Grundlagen der Chemie* ist wesentlich eine Verallgemeinerung und Zusammenfassung Seiner schon vom Jahre 1848[6]) an datirenden Anschauung über die *Volumgesetze*[7]) und *Integralgewichte*[8]). Am

---

[1]) Washington Chem. Soc. 1, Nr. 1; S. 9. — [2]) Daselbst, Nr. 2, S. 11. — [3]) N. Y. Acad. Ann. 4, 19. — [4]) JB. f. 1885, 3. — [5]) Am. Chem. J. 10, 333 bis 356; Chem. News 58, 193, 205, 212. — [6]) JB. f. 1847 und 184, 40. — [7]) JB. f. 1886, 61. — [8]) JB. f. 1887, 5.

Schlusse desselben sprach Er die Meinung aus, dafs die *Structurlehren* der heutigen Zeit sehr hypothetisch seien, resp. die Erkenntnifs der inneren Anordnung (Structur) der Atome eines Körpers eine bestimmte mechanische (nicht realisirbare) Hypothese über den Bau desselben fordere; wogegen die Erkenntnifs der *Constitution* der Substanzen lediglich auf die wesentliche Form der in Rede stehenden Species recurrire; in Folge dessen dieser Begriff jenem vorzuziehen sei. Es müsse etwas von dieser mechanischen (Structur-) Hypothese total Verschiedenes ersonnen werden, bevor man hoffen könne, dafs sie den chemischen Thatsachen allgemein Rechnung trage, und hält Er auch dafür, dafs die Zeichen der Zeit schon lange darauf hinweisen, dafs sie nur ein Uebergangsstadium repräsentire.

Die von Ira Remsen[1]) herausgegebenen „Grundzüge der *theoretischen Chemie*“ sind nunmehr nach der dritten Auflage des Originals in deutscher Uebersetzung erschienen. Das übersichtlich wie gediegen gehaltene Werk liefert an verschiedenen Stellen recht beherzigenswerthe Sätze; z. B. den, dafs wir noch keine Theorie der Affinität besitzen (S. 8), dafs wir uns gegenwärtig in einer Periode der Chemie befinden, die als eine Periode der *Formelverehrung* bezeichnet werden kann (S. 126) u. s. w. Leider mufs andererseits bei der Erörterung der Constitution des Benzols (S. 269 ff.) wiederum[2]) der Manie Erwähnung geschehen, womit Alles, was in die gegenwärtige Richtung nicht pafst, einfach mit Stillschweigen übergangen wird. Ein kurzes Lehrbuch dient zwar nicht zur Erörterung bestrittener Thatsachen (Existenz von mehr als drei Diderivaten des Benzols), aber auch nicht dazu, Speculationen (der sogenannten Gleichwerthigkeit der Benzolwasserstoffe) als erwiesene Thatsachen voranzustellen (*F.*).

Th. T. P. Bruce Warren[3]) plädirte für die Anwendung mathematischer Sätze auf *chemische Phänomene*.

Die bereits[4]) mitgetheilte Ankündigung über das Werk von

---

[1]) Tübingen 1888 (Laupp'sche Buchhandlung). — [2]) JB. f. 1887, 4. — [3]) Chem. News 58, 47 (Corresp.). — [4]) JB. f. 1887, 3.

Berthelot: *griechische Alchymisten*, resp. eine Erweiterung desselben, ist auch in den unten verzeichneten Zeitschriften [1]) zu finden.

Derselbe [2]) brachte ferner eine geschichtliche Notiz über die Kenntnisse des *Arsens* bei den Alten, welche letztere dasselbe als eine besondere Art Schwefel auffaſsten.

Derselbe [3]) theilte Näheres über die Kenntnisse des *Arsens* bei den Alten mit, worauf hier indeſs nicht näher eingegangen werden kann.

Derselbe [4]) berichtete über die *Goldgewinnung* bei den Alten, welche dieselben bereits mit Hülfe der Amalgamirung ausführten. Er gab diesbezüglich aus den Werken des Zosimus einen Auszug, in welchem diese Amalgamirung des Eingehenden beschrieben wird. Da der Proceſs auch für die heutige Zeit nichts Neues resp. Ueberlebtes hat, so kann im Uebrigen darauf nur verwiesen werden.

Derselbe [5]) führte aus derselben Quelle (Collections des Alchimistes grecs) eine Abhandlung an, welche sich mit der Darstellung *künstlicher Edelsteine* befaſste, die wesentlich auf die Färbung von Glas oder ähnlicher Substanz hinausläuft. Nach Osthanes verwendete man zur Fabrikation von *Smaragden* Kupferrost, ferner Gallensorten verschiedener Thiere und ähnliche Substanzen; zu *Amethysten* Abkochungen von Hyacinthen und Indigowurzel, für den *Karfunkel* endlich Drachenblut und Färberkraut. Auch pflegten Sie die Gläser phosphorescirend zu machen mit Hülfe organischer, oxydirbarer Substanzen, womit natürlich eine dauernde Phosphorescenz nicht erreicht werden konnte.

Drei lediglich speculativ-theoretische Abhandlungen über das *periodische System* der *Elemente*, das Sättigungsvermögen (die *Valenz*) derselben in Rücksicht auf das periodische System und endlich die Gesetze der *Atomgewichtszahlen*, von J. R. Rydberg [6])

---

[1]) Compt. rend. **107**, 803; Bull. soc. chim. [2] **49**, 960. — [2]) Bull. soc. chim. [2] **49**, 961. — [3]) Ann. chim. phys. [6] **13**, 430. — [4]) Compt. rend. **106**, 916; vgl. JB. f. 1887, 3: Collections des Alchimistes grecs. — [5]) Compt. rend. **106**, 443; Ann. chim. phys. [6] **14**, 429. — [6]) Ann. Phys. Beibl. **12**, 2, 4, 5.

können hier nicht näher erörtert werden. Statt nach dem bekannten Vorgang von Mendelejeff resp. Loth. Meyer die verbindenden Punkte in den Eigenschhaften der Elemente mit ihrem Atomgewichte nach geraden Linien aufzutragen, construirte Er eine betreffende Curve, der Er eine bestimmte mathematische Form geben zu können glaubte. Ferner stellte Er die Behauptung auf, dafs nicht nur die Form (RO, R_2O_3 u. s. w.), sondern sogar die *Anzahl* der *Oxyde* eines Grundstoffs sich periodisch mit dem Atomgewichte ändere. Endlich hält Er es für wahrscheinlich, dafs die *Atomgewichte* aus zwei Componenten bestehen, von denen der eine eine ganze (gröfsere) Zahl, der andere einen Bruch resp. eine kleine Zahl + einem Bruch darstelle.

Ein Aufsatz von E. Haughton[1]) über eine geometrische Illustration des *periodischen Gesetzes* läfst sich im Auszuge nicht wiedergeben. — Uebrigens mufs bemerkt werden, dafs nicht (wie das Original angiebt) Paracelsus der „Entdecker" des Zinks gewesen ist, sondern dafs dieses viel früher und wahrscheinlich schon den Aegyptern v. Chr. als Metall wie in seinen Verbindungen bekannt war; Paraselsus reihte es allerdings in seinem System den Halbmetallen („Bastarden der Metalle") ein (*F.*).

W. Chandler Roberts-Austen[2]) untersuchte die Eigenschaften einiger *Metalle* in Rücksicht auf das *periodische Gesetz*. Er fand z. B., dafs selbst sehr geringe Beimengungen metallischer Art zu *Gold* dessen *Zähigkeit* und *Ausdehnungs*fähigkeit ganz erheblich modificiren. Die Wirkung auf diese letzteren von nur ungefähr 0,2 Proc. Verunreinigung durch die verzeichneten Elemente ist in folgender Tabelle angeführt, wobei zu merken ist, dafs reines Gold eine Zähigkeit besitzt von 7,0 Tonnen (= 1016,048 kg) per Quadratzoll (bei welcher Belastung es zerbricht) und eine Ausdehnungsfähigkeit von 30,8 Proc. auf 3 Zoll.

---

[1]) Chem. News 58, 93, 102. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 43, 425; Chem. News 57, 133.

Hinzugesetztes Element	Zähigkeit in Tonnen per Quadratzoll	Ausdehnung in Proc. auf 3 Zoll	Verunreinigung in Proc.	Atomvolum der zugesetzten Metalle
Kalium . . .	Weniger als 0,5	Nicht wahrnehmb.	Weniger als 0,2	45,1
Wismuth . .	Ungefähr 0,5	"	0,210	20,9
Tellur	3,88	"	0,186	20,5
Blei	4,17	4,9	0,240	18,0
Thallium . .	6,21	8,6	0,193	17,2
Zinn	6,21	12,3	0,196	16,2
Antimon . . .	Ungefähr 6,0	—	0,203	17,9
Cadmium . .	6,88	44,0	0,202	12,9
Silber	7,10	33,3	0,200	10,1
Palladium . .	7,10	32,6	0,205	9,4
Zink	7,54	28,4	0,205	9,1
Rhodium . .	7,76	25,0	Ungefähr 0,21	8,4
Mangan . . .	7,99	29,7	0,207	6,8
Indium . . .	7,99	26,5	0,290	15,3
Kupfer . . .	8,22	43,5	0,193	7,0
Lithium . . .	8,87	21,0	0,201	11,8
Aluminium . .	8,87	25,5	0,186	10,1

In Ansehung der beigesetzten *Atomvolumina* scheint es in der That, als ob die Zähigkeit des Goldes durch die verzeichneten Elemente nach Ordnung ihrer Atomvolumina verändert werde, da Silber, welches fast das gleiche Atomvolum wie Gold (10,2) besitzt, dasselbe fast gar nicht alterirt, während bei steigendem resp. fallendem Atomvolum (allerdings mit Ausnahmen) die Aenderungen nach der negativen resp. positiven Seite nicht zu verkennen sind. Es treten also auch bei der Verbindung der Metalle unter sich (*Legirungen*) periodische Gesetzmäſsigkeiten hervor.

Die Abhandlung von A. Michael[1]) über *Alloïsomerie* (von *Säuren*) ist auch in anderen Zeitschriften[2]) erschienen.

---

[1]) JB. f. 1887: aromatische Säuren, S. 1945. — [2]) Monit. scientif. [4] 2, 1042 bis 1062; Chem. News 57, 184, 195, 205, 215, 224.

J. W. Langley[1]) fand mit Hülfe eines *elektrolytische* *Apparates* in Form einer Wage, welcher an dieser Stelle nich näher aus einander gesetzt werden kann, dafs, wenn eine Zell mit zwei cylindrischen Kupferelektroden versehen wurde, die ein nahezu gesättigte Lösung von Kupfersulfat neben geringe Mengen freier Schwefelsäure enthielt, und durch dieses so vorgerichtete Kupfervoltameter (in welchem bekanntlich ein nicht zu starker Strom etwas Kupfer am positiven Pol auflöst und in gleicher Menge am negativen niederschlägt; wonach also der positive Pol an Gewicht verliert, der negative dagegen zunimmt) ein Strom geleitet wurde, thatsächlich das umgekehrte Resultat eintrat: der positive Pol wurde schwerer, der negative leichter Nach etwa 20 Secunden bis einer Minute, je nach der Stromstärke, verschwand die Erscheinung und trat sodann die umgekehrte normale Wirkung ein (Zunahme des negativen Pols a Gewicht). Die Bewegung des Wagebalkens am Apparat (welche die Zu- resp. Abnahme anzeigte) war nahezu aperiodisch und be trug die mittlere Zeit etwa 25 Secunden. Sodann ergab sic aber zudem, dafs bei verschiedenen Stromstärken die Zunahm des + Pols resp. die Abnahme des — Pols nicht in quantitati gleicher Menge erfolgte. Wird nun *chemische Energie* mit *ele trischer Polarität* in Parallele gesetzt, resp. läfst sich die Elektr lyse zur Messung chemischer Anziehung verwenden, so ist f letztere diese Errscheinung von allgemeiner Bedeutung. Sin also dem Versuche nach im Verlaufe der Elektrolyse zw Epochen vorhanden, eine veränderliche und eine permanente (d bekannte), so müfste demzufolge auch bei der Bildung ein *chemischen Verbindung* eine derartige Unterscheidung zu treff sein. Um dies näher zu begründen, wurden folgende *Sal* mittelst des gleichen Apparates elektrolysirt, jedoch derart, da die Elektroden in allen Fällen aus dem gleichen Metall b standen, aus welchem die Salzlösung bereitet war: *salpetersaur Kupfer*, *essigsaures Kupfer*, *schwefelsaures Zink*, *Chlorzink*, *Bro zink*, *Jodzink*, *essigsaures Zink* und *essigsaures Blei*, von welch

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 83 bis 91.

sämmtliche Salze, mit Ausnahme der Acetate von Blei und Kupfer (die auch in saurer Lösung untersucht wurden), in nahezu neutraler Lösung zur Anwendung kamen. Mittelst der hierdurch gewonnenen Zahlen stellte es sich heraus, dafs die Gröfse der Gewichtszunahme während des veränderlichen Zustandes durch die Natur des *Säureradicals* bedingt wird (natürlich bei gleicher Stromstärke). Während z. B. die Acetate gar keine veränderliche Epoche aufzuweisen scheinen, ist eine solche für die übrigen Salze wahrzunehmen, derart, dafs die Gewichtszunahme am + Pol in der aufsteigenden Reihenfolge Cl, NO_3, J, SO_4, Br vor sich geht. Hiernach dürften also die *Acetate* allgemein sehr schwache chemische Verbindungen repräsentiren. Eine andere Versuchsreihe, bei welcher die genannten Säuren für sich, ohne gelöstes Salz, mit den Elektroden: Kupfer u. s. w. in Berührung kamen (bei schwächerem Strome und der Beobachtung am positiven Pol allein, weil am negativen freies Wasserstoffgas auftrat), fand sich jene Gesetzmäfsigkeit noch deutlicher bestätigt. Aufserdem wurde vermerkt, dafs die Metalle: *Kupfer*, *Zink*, *Quecksilber*, *Platin* durch eine derartige Behandlung an Gewicht zunahmen. — Langley macht nun zur Erklärung des Auftretens der veränderlichen Epoche, ausgehend von allgemeinen Betrachtungen, die Annahme, dafs der positive (z. B. Kupfer-) Pol das Radical SO_4 des Kupfersulfats anziehe, während der negative demselben indifferent gegenübersteht. Es wird deshalb die rasche Bildung einer starken Lösung des Sulfats am positiven Pol eintreten, welche als zähes Häutchen an der Platte haftet. Der Procefs geht dann in dieser Art weiter, bis das Häutchen eine solche Dicke erreicht, dafs es durch Schwerkraft und Diffusion abreifst. Von diesem Zeitpunkte an tritt der permanente Zustand ein, in welchem also die gewöhnlichen Gesetze der Elektrolyse wirksam sind. Man kann hiernach schliefsen: dafs, soviel Kupfersulfat auch gebildet wird, dies auf Kosten der Platte geschieht, welche die gleiche Menge Kupfer verliert, als der Flüssigkeitsmantel sie gewinnt. Die Gewichtszunahme rührt daher nicht vom Kupfer, sondern von einer Anhäufung des Radicals SO_4 her, welches auch ein entsprechender Versuch lehrte, wonach die positive und

negative Elektrode, nachdem der Strom gewirkt, rasch aus der Lösung herausgenommen, abgespült und nun jede der gewonnenen Flüssigkeiten auf ihren Gehalt an SO_4 untersucht wurde. Es zeigte sich dann, dafs an der positiven Elektrode sich fast das Doppelte an SO_4 gegenüber der negativen angehäuft hatte. — Die veränderliche Epoche konnte endlich auf die Weise constant gemacht werden, dafs eine Elektrode in Anwendung kam, welche sich nicht aufzulösen vermag. Eine solche wurde aus Platin in Eisenchlorür bereitet, welche am positiven Pol Eisenchlorid bildet. In der That fand sich, dafs bei Ausführung des Versuchs diese Elektrode schwerer wurde; wonach es scheint, dafs die sogenannte veränderliche Epoche in Wahrheit eine dauernde ist und nur anscheinend dann sich umkehrt, wenn die Elektroden sich auflösen. — Allgemein dürfte also aus obigen Versuchen hervorgehen, dafs eine Concentration eines *Säureradicals* an einem Metall eintritt, wenn dessen Auflösung durch *Elektrolyse* veranlafst wird; sowie, dafs diese Concentration überall da statthat, wo ein *Salz* von einer Säure gebildet wird. Zur Erklärung dieser Erscheinungen kann angenommen werden, dafs in Folge der *chemischen Affinität* eine geradlinig wirkende Attraction eintritt, welche über gröfsere Entfernungen, als der Radius einer Molekel beträgt, wirkt und dem man einen auswählenden Charakter zuschreiben mufs. Unter dieser Annahme würde die Wirkungssphäre jener Attractionskraft für eine Metallplatte 0,00124 mm betragen, wenn die chemische Affinität als gleichwerthig mit einem Strome von 0,0276 Ampère pro Quadratcentimeter (im elektrischen Mafssystem) anzunehmen ist. — S. Kalischer[1]) bemerkte zu obiger Abhandlung, dafs bereits Faraday[2]) ähnliche Beobachtungen bei der Elektrolyse gemacht habe.

E. Schürmann[3]) hat, Bezug nehmend auf eine Arbeit von Anthon aus dem Jahre 1837[4]), die *Verwandtschaft* der schweren *Metalle* zum *Schwefel* auf die Weise bestimmt, dafs Er die Sulfide folgender Metalle auf ihre Salzlösungen (natürlich nicht der

[1]) Zeitschr. phys. Chem. **2**, 531. — [2]) Experimental Researches, Serie 8, 1003, 1028, 1036, 1037 (1839). — [3]) Ann. Chem. **249**, 326 bis 350. — [4]) J. pr. Chem. **10**, 353.

nämlichen Metalle) einwirken liefs und untersuchte, welches der Sulfide am stabilsten, d. h. nicht zersetzbar durch eine Salzlösung war, resp. welches am leichtesten durch eine solche zersetzt werden konnte. Zur Ausführung wurden $^1/_{10}$ Normallösungen folgender *krystallisirter* Salze verwendet: *schwefelsaures Kupfer*, *salpetersaures Blei*, *schwefelsaures Zink*, *schwefelsaures Nickel*, *salpetersaurer Kobalt*, *schwefelsaures Eisenoxydul*, *Quecksilberchlorid*, *schwefelsaures Cadmium* ($+ ^8/_3 H_2O$), *basisch salpetersaures Wismuth*, *schwefelsaures Manganoxydul* ($+ 5 H_2O$), *salpetersaures Silber*, *salpetersaures Thallium*, *Zinnchlorür*, *Palladiumchlorür* (wasserfrei), *arsenige Säure* (NB. $^1/_{10}$ von $^1/_2 As_2O_3$) und endlich *weinsaures Antimonyl-Kalium*. Allgemein wurden im Uebrigen nur solche Sulfide mit solchen Salzen zusammengebracht, welche auf correspondirender Oxydations- resp. Schwefelungsstufe standen, also von Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan nur die Oxydulverbindungen mit den einzelnen Sulfüren. Ferner wurde darauf Bedacht genommen, dafs neben dem Sulfid bei der Reaction keine unlösliche Verbindung sich abscheiden konnte, mit Ausnahme eines basischen Salzes, wie es beim Wismuth nicht zu umgehen war. Demgemäfs liefs Er Schwefelblei nicht mit Zinksulfat, Schwefelsilber nicht mit Quecksilberchlorid reagiren, sondern Er wählte solche Salze (wie Zink- und Quecksilbernitrat), die nicht minder lösliche Salze bei der Umsetzung erzeugten. Wismuth, welches kein neutrales Salz bildet, brachte Er als Sulfid einfach mit anderen Salzlösungen zusammen, liefs aber nicht umgekehrt eine Auflösung von basischem Wismuthnitrat (in Salpetersäure) auf ein Sulfat wirken. Mit arseniger Säure verfuhr Er analog (als Sulfid), oder wenn einmal dieselbe als solche zur Anwendung kam, so geschah dies nur im Rohr unter hohem Druck. Zur Ausführung des jeweiligen Versuches diente ein Kölbchen von 150 ccm Inhalt, welches bis zum Rauminhalt von 50 ccm markirt war; nachdem sodann zuvor 100 ccm einer Normallösung mit Schwefelwasserstoff, eventuell (stets frisch bereitetem) Schwefelammonium ausgefällt worden waren, wurde das ausgewaschene Sulfid ins Kölbchen gespült, bis zur Marke mit Wasser und danach mit 50 ccm der Lösung eines bestimmten

anderen Salzes versetzt. Der Ueberschufs an Sulfid diente daz die Reaction zu beschleunigen. Das Kölbchen verschliefst m mit einem Ventil (nach Bunsen), stellt es hiernach längere Ze in kochendes Wasser, und zwar 3 bis 30 Stunden unter häufige Durchschütteln. Um später die Niederschläge gut auswasche sowie vor Oxydation möglichst beschützen zu können, war vortheilhaft, den Ueberschufs an Schwefelwasserstoff dur Kohlensäure zu vertreiben und danach eine concentrirte Lösu von Natriumacetat hinzuzufügen, wodurch die Niederschlä flockig und compact werden; selbst Schwefelmangan ist dera in einem zur quantitativen Bestimmung brauchbaren Zustan zu erhalten. — Betreffs der Resultate ist hervorzuheben, dafs der Schwefelwasserstoffgruppe nach der gröfsten Verwandtscha die Anordnung besteht: *Palladium*, *Quecksilber*, *Silber*, *Kupf* danach folgt *Wismuth*, sodann wahrscheinlich *Cadmium* u endlich *Blei*. In Rücksicht auf diese letzteren ist zu bemerke dafs Anthon (l. c.) ihre Stellung umgekehrt fixirt hatte. Alle es gelang nicht, Schwefelcadmium mit Bleinitrat zu zersetze während umgekehrt Bleisulfid durch Cadmiumnitrat etwas a gegriffen wurde. Für die Schwefelammoniumgruppe wurde co statirt, dafs ein vollständiger Umsatz zwischen den Sulfiden u Salzen von *Zink*, *Nickel*, *Kobalt* und *Eisen* überhaupt nicht stat findet. Es scheint aber, dafs Zink vor Kobalt, letzteres ab nach Nickel und endlich dieses vor Eisen zu stellen ist, also d obige Anordnung für die Verwandtschaftsreihe mafsgebend is Für das Eisen besonders ist zu constatiren, dafs *Schwefeleis* im Ueberschufs die Bildung der Salze von Nickel und Koba aus ihren Sulfiden verhindert, welche Thatsache wahrscheinli auf der Bildung von *Doppelsulfiden*, der Formel Fe(–S–, –S–)] gemäfs basirt. Nach dem Eisen kommt in der Verwandtschaft reihe *Thallium*, dessen Sulfür sowohl durch Kobalt- und Nick als auch durch Eisensalz in Auflösung zu bringen ist; nicht i defs durch Salze des Mangans, dessen Sulfür vielmehr v Thalliumnitrat zu Mangannitrat umgewandelt wird, weshalb d *Mangan* den Schlufs in der Reihe Zink, Nickel u. s. w. bild *Antimon* und *Zinn* sind, soweit die Versuche dies zu unterscheid

ifsen, in dieser Reihenfolge zwischen die oben genannten nium und Blei zu stellen; wonach man hätte: Cadmium, mon, Zinn, Blei. Für *Arsen* liefs sich überhaupt keine ung ermitteln, weil dieses nicht in alkalischer, die Nachbarente (z. B. Zink, Nickel, Eisen) nicht in saurer Lösung h Schwefelwasserstoff gefällt werden. Wirkt dieses Gas auf Gemenge von arseniger Säure und Zinksulfat in essigsaurer ng, so wird Arsen erst abgeschieden, nachdem das Zink völlig efallen. Arsensulfür wird zwar erst bei hohem Druck zer-, dann aber vollständig von Zinksulfat, unvollständig, aber tentheils, auch von Nickelsulfat und in geringer Menge t von Eisensulfat; während umgekehrt arsenige Säure die le dieser Metalle selbst unter hohem Druck nicht zu zern vermag. Es scheint, dafs das *Arsen* etwa dem *Eisen* an andtschaftskraft gleichkommt. — Die Resultate der einzelnen uche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

ts:	vollständig	theilweise	nicht
S_2	$Hg(NO_3)_2$		$CuSO_4$
S_3	$HgCl_2$ $CuSO_4$ $C_4H_4O_7SbK$ [1] $Pb(NO_3)_2$ [1] $ZnSO_4$ [1] $NiSO_4$ [1]	$FeSO_4$	
S_3	$CuSO_4$		$CdSO_4$ $Pb(NO_3)_2$ $C_4H_4O_7SbK$
lS	$CuSO_4$	$[SnCl_2]$	$Pb(CH_3CO_2)_2$ $ZnSO_4$ $NiSO_4$ $C_4H_4O_7SbK$
S	$CuSO_4$ $Pb(NO_3)_2$	$ZnSO_4$ $NiSO_4$ $FeSO_4$	$MnSO_4$
S	$HgCl_2$ $AgNO_3$ $PdCl_2$		

) Nur unter Druck im Rohr.

Umsatz:	vollständig	theilweise	nicht
FeS	$ZnSO_4$ $NiSO_4$ $Co(NO_3)_2$	$TlNO_3$	$MnSO_4$
HgS	$PdCl_2$		$CuSO_4$ AgNO
MnS	$NiSO_4$ $Co(NO_3)_2$ $FeSO_4$ $TlNO_3$		
NiS	$CdSO_4$ $Pb(NO_3)_2$	$ZnSO_4$ $Co(NO_3)_2$ $FeSO_4$	$TlNO_3$ $[As_2O_3$
PbS	$Cu(NO_3)_2$ $Cd(CH_3CO_2)_2$ [1] $SnCl_2$		$Co(NO_3$ $FeCl_2$ $TlNO_3$
PdS			$HgCl_2$ AgNO
Sb_2S_3	$HgCl_2$ $CuSO_4$		$[CdSO_4$ $SnCl_2$ $ZnSO_4$
SnS	$CuSO_4$ $[CdSO_4]$		$C_4H_4O_7S$ $Pb(NO_3$ $ZnSO_4$
Tl_2S	$Pb(NO_3)_2$ $ZnSO_4$ $NiSO_4$	$FeSO_4$	
ZnS	$CuSO_4$ $Pb(NO_3)_2$ $CdSO_4$ $SnCl_2$	$NiSO_4$, $Co(NO_3)_2$ } wenig	$FeSO_4$ $TlNO_3$

Aus dieser Tabelle, resp. dem oben Mitgetheilten, d
folgende allgemeine Schlufsfolgerungen hervorzuheben sein:
dium bildet das beständigste, *Mangan* das unbeständigste *Sulfi*
den geprüften Metallsulfiden; Palladiumsulfid wird von kein
in Rede stehenden Metallsalze, Mangansulfid von sämm
zersetzt, während umgekehrt Palladiumchlorid sämmtliche S
Mangansulfat keines derselben angreift. Die gesammten S

[1]) Nur unter Druck im Rohr.

metalle (mit Einschlufs von Arsen und Antimon) ordnen sich nach ihrer Verwandtschaft zum Schwefel, aus der Beständigkeit ihrer Sulfide abgeleitet, in folgender absteigender Reihe: *Palladium*, *Quecksilber*, *Silber*, *Kupfer*, *Wismuth*, *Cadmium*, *Antimon*, *Zinn*, *Blei*, *Zink*, *Nickel*, *Kobalt*, *Eisen*, *Arsen*, *Thallium* und *Mangan*. — Anschliefsend an diese Resultate wurden in der richtigen Voraussetzung, dafs ein Gemisch derjenigen Metalle, welche in der Reihe am weitesten aus einander stehen, durch unvollständige Ausfällung mit Schwefelwasserstoff (resp. vollständige äquivalente Fällung für den einen der Bestandtheile) quantitativ zu scheiden seien, derartige Scheidungen vorgenommen. Es ergab sich dadurch, dafs eine völlige *Trennung* erreicht werden konnte: des *Quecksilbers* von Cadmium, Blei, Antimon und Silber, des *Palladiums* von Quecksilber und Silber, des *Kupfers* von Zinn und Cadmium, sowie endlich des *Silbers* vom Kupfer. In neutraler Lösung liefs sich *Zink* von sämmtlichen ihm in der Reihe nachfolgenden Elementen, selbst von Arsen, trennen. Die Lösungen sind sämmtlich heifs zu behandeln. — Vergleicht man endlich die obigen Elemente in Rücksicht auf ihre Stellung im *periodischen System*, so zeigt es sich, dafs die zu einer gleichen, natürlichen Familie gehörigen Elemente mit gröfserem *Atomgewicht* auch eine gröfsere Verwandtschaft zum Schwefel besitzen.

J. Giersbach und A. Kefsler[1]) haben den *Nitrirungsprocefs* des *Benzols*[2]) vom allgemein theoretischen Gesichtspunkte aus weiter verfolgt. Da die vielen in der Abhandlung gebrachten einzelnen Daten hier unmöglich wiedergegeben werden können, so seien nur die allgemeinen Methoden des Processes, sowie die Schlufsfolgerungen hervorgehoben. Im Gegensatz zu Spindler (l. c.) wurde der Gehalt der Producte an NO_2 nicht nach Limpricht[3]) festgestellt, vielmehr der Gehalt der Mischung (nach der Einwirkung) an überschüssiger Salpetersäure durch Titration und somit die in Wirkung getretene Säure aus der Differenz bestimmt. Um zu gleicher Zeit einen grofsen Ueberschufs an

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 676 bis 714. — [2]) Spindler, JB. f. 1883, 22; f. 1884, 30. — [3]) JB. f. 1878, 329.

Salpetersäure zu vermeiden (welcher Ueberschufs die Titrirung erschwert), andererseits eine Trennung der Mischung in zwei Schichten zu verhüten, sowie endlich durch Verdünnung eine passende Verzögerung der Reaction zu erwirken, versetzten Sie von vornherein mit einer erheblichen Menge von Nitrobenzol, welches letztere sich mit einer bis 20 Proc. enthaltenden Salpetersäure in jedem Verhältnisse mischen läfst. Die Einwirkung selbst vollzog sich in mit (nicht eingeschliffenen, aber gut schliefsenden) Glasstopfen versehenen Reagensröhren, die in einem geräumigen, mit Wasser einer bestimmten Temperatur versehenen Blechkasten standen. Die verwendete Salpetersäure war aus käuflichem, reinem Product vom spec. Gewicht 1,414 durch vorsichtige Destillation mit Schwefelsäure (2 Vol.) gewonnen derart, dafs in der Minute nur zwei bis drei Tropfen übergingen. Die so gewonnene Säure zeigte einen Gehalt von 99,1 Proc. HNO_3; sie wurde im Dunkeln aufbewahrt, ihre Verdünnung in der Kälte vorgenommen und etwa hierdurch entstandene niedere Stickstoffoxyde mittelst Hindurchleiten von trockener Luft vollständig entfernt. Bei jeder Versuchsreihe wurde ferner ihr Gehalt von Neuem ermittelt; im Uebrigen wurde bei einer derselben in folgender Art operirt: je 4 ccm Benzol, mit 5 ccm Nitrobenzol verdünnt (in ein paar Versuchen auch unverdünnt), wurden in ein Reagensrohr eingefüllt, durch eine Kältemischung zum Gefrieren gebracht und sodann mit 5 ccm Salpetersäure, welche ebenfalls auf 0° abgekühlt waren, tropfenweise (aus einer mit Hahn und Gummiball versehenen Pipette) unter Umschütteln und Abkühlen des Rohres mit Eiswasser versetzt. Damit die einzelnen Versuche in Zeit und Temperatur gleichförmig wurden, war die Pipette nach oben verschlossen und somit durch Hin- und Herbewegen derselben nur ein Austropfen ermöglicht, welches aber dann in gleichmäfsiger Zeit (15 Minuten) erfolgte, sowie eine Erwärmung der Masse über 0° ausgeschlossen. Nach der Mischung wurde dann jedes Reagensrohr in den Blechkasten gestellt, nach einer bestimmten Zeit herausgenommen, ihr Inhalt in ein 100 ccm-Kölbchen gespült, dieses bis zur Marke unter Schütteln mit Wasser angefüllt und endlich von der wässerigen Lösung 50 ccm

mit Normal-Natronlauge titrirt. Bezeichnet man nun mit a die in den 50 ccm Flüssigkeit enthaltenen Aequivalente HNO_3, mit b die entstandene Menge Nitrobenzol in Cubikcentimetern und enthält die ganze Lösung nach der Nitrirung noch c Aequivalente HNO_3, so ist $a:50 = c:(100-b)$, d. h. $c = a(100-b)/50$, resp. $c = 2a(100-b)/100$. Ist ferner d die vor der Nitrirung vorhandene Menge HNO_3 in Aequivalenten, x diejenige des Nitrobenzols in Aequivalenten, so hat man $x = (d-c) = d - [2a(100-b)/100]$ und man erfährt somit durch Bestimmung von x den Grad der Nitrirung in Procenten des angewandten Benzols, resp. der Salpetersäure. — In einer anderen Versuchsreihe wurde derart abgeändert verfahren, dafs nicht die Salpetersäure zu dem mit Nitrobenzol vermischten Benzol tropfenweise hinzukam, sondern dafs mit dem Nitrobenzol die Säure möglichst rasch unter tüchtigem Schütteln vermischt und in das Gemisch die jeweilige Menge Benzol, gleichfalls möglichst rasch, doch derart, dafs keine Erwärmung stattfand, eingetragen wurde. Bevor die Mischung sodann in dem Blechkasten zur Reaction kam, pipettirten Sie 5 bis 10 ccm heraus und titrirten diese mit Normal-Natronlauge nach der Verdünnung, um an den so gewonnenen Daten die nach der Reaction erhaltenen messen zu können. Die durch die Mischung von Benzol mit Salpetersäure eintretende Contraction war so unbedeutend, dafs sie vernachlässigt werden durfte. Als allgemeines Resultat ergab sich, dafs der Reactionsverlauf (der im Original durch Curventabellen näher erläutert ist) ein derart gleichmäfsiger war, dafs die Nitrirung mit der Zeit zunächst rascher, später langsamer zunimmt. Da (ein paar Versuchen zufolge) nicht nur bei 100°, sondern sogar bei 17 bis 18° die Nitrirung so rasch ihr Ende erreicht, dafs ihr Verlauf sich kaum beobachten läfst, so wurden die Beobachtungen bei 3 bis 4° angestellt. Aber auch bei dieser Temperatur trat mit der starken Säure ein Reactionsverlauf ein, dessen Maximum schon nach wenigen Stunden erreicht war, so dafs die spätere Zunahme in der Nitrirung fast gleich Null sich ergab. Wird dagegen die Säure mit Wasser oder Nitrobenzol verdünnt, so geht zuerst eine weniger heftige, aber bedeutend

gleichmäfsigere Nitrirung von statten. — Einige Versuche sind ferner mit *Salpetersäureanhydrid* angestellt, welches letztere nach Weber [1]) bereitet war, wobei jedoch beobachtet wurde, dafs die von Diesem vermerkte heftige Reaction zwischen *Phosphorsäureanhydrid* und *Salpetersäure* nur dann eintritt, wenn letztere noch erhebliche Mengen Wasser enthält. Bereitet man diese jedoch nach obiger Vorschrift (wonach sie fast wasserfrei mit dem spec. Gewicht von 1,525 entsteht), so tritt bei ihrer Mischung mit Phosphorsäureanhydrid keine fühlbare Erwärmung ein (ein auch in *thermochemischer* Beziehung correctes Verhalten, da P_2O_5 und N_2O_5 nach Thomsen [2]) die gleiche *Lösungswärme* von $\pm$ 30000 cal. besitzen). Destillirt man sodann das Gemisch vorsichtig (bei etwa 30°), so geht das Salpetersäureanhydrid in farblosen Tropfen über, die in der mit Eiswasser gekühlten Vorlage zu Krystallen erstarren. Dieses durch Verschmelzen gereinigte Anhydrid gab sowohl in der Kälte als auch im Rohre mit *Benzol* oder *Mononitrobenzol* bei 50 bis 55° lediglich *m-Dinitrobenzol* [3]); erhitzt man letzteres mit der Auflösung des Anhydrids in concentrirter Schwefelsäure auf offener Flamme bis zu 160°, so erhält man „symmetrisches" *Trinitrobenzol* [4]). — Eine nächste Versuchsreihe wurde mit vollkommen *wasserfreier* Salpetersäure = HNO_3 angestellt, so dafs Wasser von vornherein ausgeschlossen war, hingegen das Nitrobenzol in derartiger Menge hinzugefügt, dafs eine Vermehrung desselben auf die Reaction nur geringen Einflufs auszuüben vermochte; wobei eine solche Verlangsamung der Umsetzung eintrat, dafs der Verlauf derselben bequem beobachtet werden konnte. Zur Darstellung einer 100 procentigen *Salpetersäure* (spec. Gewicht = 1,548) wurde die oben erwähnte 99 procentige Säure, wie für die Bereitung ihres Anhydrids, mit Phosphorsäure destillirt, jedoch ohne besondere Vorsicht, und das so erhaltene, nicht völlig anhydrische Präparat, nachdem es durch Einblasen trockener Luft von Stickoxyden

---

[1]) JB. f. 1872, 194. — [2]) Thermochem. Unters. 2, 204, 226 (in den JB. nicht übergegangen). — [3]) JB. f. 1874, 378 (Schmelzpunkt 87°). — [4]) JB. f. 1876, 375 (Schmelzpunkt 120°).

befreit, sowie durch Titrirung auf seinen Gehalt geprüft war, mit dem 99 procentigen in berechneter Menge gemischt. Diese 100 procentige Säure mufste in kleinen, sorgfältig verschlossenen Fläschchen zur Vermeidung von Zersetzung an einem dunklen, kühlen Orte aufbewahrt werden. Für jeden Versuch kam der Inhalt eines ganzen Fläschchens zur Verwendung; um des Wägens überhoben zu sein, wurde gemessen und das Gewicht der Substanzen mittelst der specifischen Gewichte (HNO_3 = 1,548, Benzol = 0,8815, Nitrobenzol = 1,182) nachher berechnet; die Versuchstemperatur (im Wasserkasten) betrug 18° und war im Uebrigen das Verfahren derart, dafs zunächst das gemessene Nitrobenzol in den (Erlenmeyer'schen) Kolben kam, sodann die Salpetersäure und endlich das Benzol unter gutem Durchschütteln des Gemisches. Der im Wasserkasten verbleibenden Masse wurden dann in bestimmten Zeitabschnitten 5 ccm entnommen und titrirt. Bezeichnet K_0 diejenige Menge (in Cubikcentimetern) Alkali, welche zur Titration der Probe 0, d. h. unmittelbar nach Bereitung des Gemisches, und K die andere, die für eine andere Probe erforderlich war, so ist, wenn für Procente der angewendeten Säure berechnet wird, $100\,[1-(K/K_0)] = 100\,[(K_0-K)/K_0]$; welcher Ausdruck also angiebt, wie viel von 100 Aeq. Säure während der Reaction verschwunden sind, wobei vorausgesetzt wird (was auch thatsächlich möglich war), dafs die beim Gemische eintretende Contraction vernachlässigt werden durfte. Aus den derart erhaltenen Versuchsdaten konnte zunächst gefolgert werden, dafs das Benzol als Verdünnungsmittel wirkt, insofern es die Säuremolekeln auf einen gröfseren Raum vertheilt; es wurde nämlich bemerkenswerther Weise beobachtet, dafs die Reaction durch Verminderung der Benzolmenge beschleunigter von statten ging. Dies geschah selbst dann, wenn letztere bei Weitem nicht ausreichte zum völligen Umsatze der Salpetersäure. Hierin weicht der *Nitrirungsprocefs* des *Benzols* von anderen Vorgängen, z. B. auch der Esterificirung, völlig ab, da bei letzterem Processe sowohl einerseits ein Ueberschufs an Säure (gegen den Alkohol) als auch andererseits ein solcher an Alkohol (gegen die Säure) ausschliefslich beschleunigend wirkt.

Sonst zeigte sich, dafs nach Verlauf von einigen Tagen der stündliche Zuwachs an Nitrobenzol in allen Versuchsreihen fast gleich war; so verschieden also auch der anfängliche Verlauf der einzelnen Versuche (je nach der Menge Benzol resp. Säure) sein kann, so streben sie doch sämmtlich einem Grenzzustande entgegen, der in der Mehrzahl nach etwa drei Tagen erreicht ist. — Endlich wurden auch verschiedene Versuchsreihen zur Bestimmung der *Anfangsgeschwindigkeit* der in Rede stehenden Reaction ausgeführt und dafür wie sonst alle zur Anwendung kommenden Stoffe in unveränderlichen Mengen hinzugefügt, mit Ausnahme eines einzigen, der variirte. Um den Procefs möglichst zu verlangsamen, wurde bei einer dem Gefrierpunkte nahen Temperatur operirt. Die nähere Manipulirung war derart, dafs der zu verwendende Kolben mit einigen bestimmten Cubikcentimetern Nitrobenzol oder Wasser (falls diese überhaupt zur Verwendung kamen) beschickt, nach dem Wägen die ungefähre Menge der betreffenden Salpetersäure hinzugefügt und abermals gewogen wurde. Danach kam die aus dem gefundenen Gewichte Säure berechnete Menge Benzol, eventuell auch noch Nitrobenzol oder Wasser hinzu derart, dafs Sie das Benzol zuletzt in das abgekühlte Gemisch einfliefsen liefsen. Während der ganzen Zeitdauer der Reaction wurde der Kolben in Eiswasser umgeschwenkt (statt ruhig darin zu stehen); letzterer selbst fafste 200 ccm; er war mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehen. Nach 15 Minuten ist die Reaction mittelst Zuschütten von Wasser zu unterbrechen und sodann die gesammte Flüssigkeit (mit dem Benzol und Nitrobenzol) zu titriren, um die Menge der verbrauchten Säure zu erfahren. Von dieser erforderten 4,44 g 50,0 ccm Alkalilauge. Wurden Nitrobenzol, Wasser und Säure bei 15°, das Benzol bei 6° gemessen, so waren äquivalent: 1 g = 0,6431 ccm Säure, 1,647 ccm Nitrobenzol, 0,2858 ccm Wasser und 1,384 ccm Benzol. Uebrigens ist zu bemerken, dafs man verschiedene Resultate erhält, je nachdem man bei der Titrirung zu der Säure später Wasser hinzufügt oder die letztere sogleich ins Wasser laufen läfst; im ersteren Falle entweichen beim Wasserzusatz geringe Mengen von Salpetersäuredämpfen. Nur

wurde aber nach Obigem die Reaction durch Hinzufügen von Wasser unterbrochen und um den dadurch begangenen Fehler möglichst zu paralysiren, mufste der Gehalt der ursprünglich angesetzten Säure derart bestimmt werden, dafs diese in einem 200 ccm-Kolben, genau wie das Reactionsgemisch, 15 Minuten hindurch verblieb, nun mit Wasser versetzt und danach titrirt wurde. Die einschlägigen Versuche ergaben: 1) Für die Wirkung der *Salpetersäure*, dafs die Bildung von *Mononitrobenzol* für ein Mehr von 50 Aeq. Säure im Mittel aller Zahlen um 2,2 Proc. wächst; von 100 Aeq. Säure an, d. h. von dem Punkte an, bei welchem die Säure dem Benzol gegenüber in äquivalenter Menge vorhanden ist, im Mittel um 2,55 Proc. Von hier an ist also der Procentsatz der zur Nitrirung verbrauchten Säure nahezu proportional der vorhandenen Säuremenge. 2) Für den Einflufs von Nitrobenzol wurde nur festgestellt, dafs dieses die Reaction (wie auch schon oben erwähnt) verzögert, ohne dafs jedoch diese verzögernde Wirkung seiner Menge proportional wäre; dieselbe ist im Uebrigen sehr bedeutend, so dafs eine Verdoppelung des Volums an jenem die Nitrirung etwa bis auf den zehnten Theil reducirt. 3) Der Einflufs des Wassers ist ebenfalls verzögernder Natur, jedoch (gegenüber dem Nitrobenzol) derart, dafs die Verzögerung für *äquivalente* Mengen geringer ist, als die durch Nitrobenzol, obwohl für gleiche Volumina umgekehrt das Wasser bedeutend mehr verzögernd wirkt. 4) Je weniger *Benzol* im Verhältnifs zur Säure vorhanden ist, je gröfser ist der Umsatz (vgl. oben), aber nicht nur in Beziehung auf die angewendete Menge Benzol, sondern auch auf die Säuremenge. 5) Ergaben die Versuche mit Benzol und Säure allein, ohne jeglichen Zusatz, in Uebereinstimmung mit 4), dafs die Reaction durch überschüssiges Benzol aufgehalten wird; es wirkt dieses somit als Verdünnungsmittel, indefs bei Weitem nicht so stark als eine äquivalente Menge Nitrobenzol, da 100 Aeq. des letzteren stärker verzögern, als selbst 700 Aeq. Benzol. Nach dem unter 1. verzeichneten Resultat, welches die Bildung von Nitrobenzol bei niederer Temperatur (und zwar etwa 3°) für einen Zuwachs von 50 Aeq. Säure im Mittel um 2,2 Proc., resp. von 100 Aeq. Säure

an um 2,5 Proc. angiebt, läfst sich der Procentsatz von *Säu* welcher in 15 Minuten bei der angegebenen Temperatur *Benzol* nitrirend wirkt, darstellen durch die Formel: (Proc. $= 2{,}2 + 5{,}1 . [(S - 100)/100] = 2{,}2 + 5{,}1 . [(S/100) - 1]$, all dings unter der Voraussetzung, dafs die mit 100 Aeq. Ben sowie 100 Aeq. Nitrobenzol zusammengebrachte Anzahl S Säureäquivalente nicht kleiner ist als 100. Ist sodann $\mathfrak{N}b$ Anzahl der in 15 Minuten dabei aus 100 Aeq. Benzol e stehenden Aequivalente *Mononitrobenzol*, so läfst sich letzter berechnen mittelst der Gleichung $\mathfrak{N}b = S/100 . [2{,}2 +$ $(S/100 - 1)] = 5{,}1\,(S/100)^2 - 2{,}9 . S/100$. Da nun der Proce satz des nitrirten Benzols nicht von der absoluten Quantit sondern lediglich vom Verhältnifs der in Arbeit genommen Stoffe abhängt, so kann letztere, für 100 Aeq. Benzol gelten Gleichung auch in die folgende, allgemeinere Form übergehe $\mathfrak{N}b = 5{,}1(S/B)^2 - 2{,}9\,S/B$.* Da ferner zwischen dem Proce satze des nitrirten Benzols und demjenigen der verbraucht Salpetersäure die Beziehung stattfindet: $\mathfrak{N}b : \mathfrak{N}s = S : B$, a $\mathfrak{N}b . B = \mathfrak{N}s . S$, mithin $\mathfrak{N}s = \mathfrak{N}b . (B/S)$, so erhält man für Procente an *Säure* die Gleichung $\mathfrak{N}s = 5{,}1 . (S/B) - 2{,}9$. I Gültigkeit dieser Gleichungen für $\mathfrak{N}b$ und $\mathfrak{N}s$ ist an die I dingung geknüpft, dafs stets $S \geqq B$ sei; im Uebrigen wu mittelst der Beobachtungsdaten die Anwendbarkeit dersell genügend erwiesen. Es wird also um so weniger Benzol nitri je mehr man davon (bei gleichbleibender Menge Salpetersäu hinzufügt. Der innerhalb 15 Minuten bei 3° stattfinder *Nitrirungsprocefs* kann, und zwar für den ersten und letzt der Versuche, durch folgende Gleichungen wiedergegeben w den: 1) $1000\,HNO_3 + 1000\,C_6H_6 + 1000\,C_6H_5NO_2 = 978\,HN$ $+ 978\,C_6H_6 + 1022\,C_6H_5NO_2 + 22\,H_2O$ (also die oben vermer Nitrification von 2,2 Proc.) und 2) $1000\,HNO_3 + 222\,C_6$ $+ 222\,C_6H_5NO_2 = 801\,HNO_3 + 23\,C_6H_6 + 421\,C_6H_5N$ $+ 199\,H_2O$ (mithin eine nitrirende Wirkung der Salpetersä um mehr als 20 Proc.). Gegenüber also den umkehrbaren P cessen und auch einigen nicht umkehrbaren (z. B. die oben v merkte Esterificirung) ist der *Nitrirungsprocefs* derart v

schieden, dafs nicht nur die verschiedenen der in Umsetzung tretenden Massen für sich verschieden auf den Vorgang wirken, sondern dafs der eine der reagirenden Bestandtheile (Benzol) denselben geradezu hemmt. Vermehrung der Säure vermehrt den Umsatz, Vermehrung des Benzols dagegen vermindert ihn. Eine kinetische Erklärung dieses Vorganges ist daher nicht möglich.

W. Will und G. Bredig[1]) machten eine sehr ausführliche Mittheilung über *Massenwirkung* bei der Umwandlung des *Hyoscyamins* in *Atropin* unter dem Einflusse von Alkalien[2]). Zur Bestimmung der Gröfse dieser Wirkung diente die *specifische Drehung* der Basen, von denen diejenige des Hyoscyamins sich zu $[\alpha]_D = -20,97$ ergab, diejenige des Atropins zu $[\alpha]_D = -1,89$; als Lösungsmittel für Hyoscyamin wurde eine Mischung von von 2 Vol. absolutem Alkohol und 1 Vol. Wasser benutzt. Sie beobachteten dann zunächst den Einflufs einer gleichen Menge Alkali auf verschiedene Mengen Hyoscyamin und versetzten zu dem Ende je 15 ccm seiner Lösung, welche in 100 ccm 6,6667 g der Base enthielt, sowie je 15 ccm einer solchen von doppelter Concentration (13,3334 g in 100 ccm) möglichst rasch mit je 1 ccm Normal-Natronlauge; welcher Versuch sodann mit Natronlauge von vierfacher Stärke wiederholt wurde. Das verwendete Natron war aus Alkohol umkrystallisirt. Nachdem nunmehr der Zeitpunkt der Mischung mit der Uhr bestimmt worden, kam die Flüssigkeit unter Umschütteln in einen kleinen Cylinder sowie danach zur Beobachtung in den Polaristrobometer, und zwar in ein Rohr von 22 cm Länge. Es konnten derart in einer Minute eine bis zwei Ablesungen gemacht werden und wurde zu jeder Einstellung die zugehörige Zeit notirt. Hierzu mufs dann noch bemerkt werden, dafs das Drehungsvermögen der Alkaloïdlösungen als so gut wie unabhängig von der Concentration angesehen werden kann, dafs also das Lösungsmittel auf die Rotation so gut wie keinen Einflufs besitzt. Aus den im Original gegebenen diesbezüglichen Tabellen, die hier nicht mitgetheilt

---

[1]) Ber. 1888, 2777 bis 2797. — [2]) Will, dieser JB.: Alkaloïde.

werden können, geht zunächst hervor, dafs die gleiche Menge Alkali (1 ccm einer normalen oder auch vierfach normalen Natronlauge) eine Hyoscyaminlösung (15 ccm) von der Concentration 1 = 13,3334 in 100 ccm in der gleichen Zeit auf den doppelten Drehungswinkel brachte, wie die gleiche Menge einer Hyoscyaminlösung von der Concentration $^1/_2$ = 6,6667 in 100 ccm. Man kann also allgemein sagen, dafs unter dem Einflusse derselben Menge Natronhydrat in der Volumeinheit verschiedene Mengen von Hyoscyamin in gleichen Zeiten das gleiche Reactionsstadium erreichen; mithin ist die *Reactionsgeschwindigkeit* bei gleicher Natronmenge für verschiedene Mengen Hyoscyamin die gleiche. Der Vorgang bildet demzufolge ein Analogon zu demjenigen der Inversion des Rohrzuckers, bei welcher nach Wilhelmy [1]) für gleiche Säuremengen die Reactionsgeschwindigkeit für verschiedene Zuckermengen in der Volumeinheit gleich grofs ist. Es besagt dies also, dafs die angewendete Säuremenge durch die Reaction in keiner Weise modificirt und dadurch theilweise unwirksam wird; sowie analog, angewendet auf die in Rede stehende Umwandlung von *Hyoscyamin* in *Atropin*, dafs hierbei die angewendete Basenmenge durch dieselbe gleichfalls in keiner Weise modificirt und theilweise unwirksam werde; sie bleibt vielmehr während des ganzen Vorganges in ihrer Quantität völlig unversehrt. Die Wirkung der Basen ist somit eine *katalysirende* [2]); indefs konnte beobachtet werden, dafs sich bei derselben Zwischenresp. Nebenproducte, z. B. Tropin und Tropasäure, bildeten, die sich namentlich bei Anwendung überschüssiger Lauge in fafsbarer Menge zur Abscheidung bringen liefsen. Da jedoch diese Körper Spaltungsproducte des Atropins [3]) sind, so dürften sie sich vielleicht erst aus diesem gebildet haben, statt, anfänglich aus Hyoscyamin entstanden, die Synthese des Atropins [4]) bewirkt zu haben. Um jedoch die Reaction als eine „katalytische" näher zu präcisiren, haben Sie die Gültigkeit folgender, der zuerst von Wilhelmy (l. c.) aufgestellten analogen Gleichung geprüft:

---

1) JB. f. 1850, 171. — 2) Vgl. Ostwald, JB. f. 1883, 21. — 3) Kraut, JB. f. 1868, 563. — 4) Ladenburg, JB. f. 1879, 821.

log nat $A/(A-x) = B.C.t$, in welcher (angewendet auf die in Rede stehende Umsetzung) A die ursprünglich vorhandene Hyoscyaminmenge, t die Zeit, zu welcher die Menge x in Atropin verwandelt ist, B die Menge der wirksamen Base in der Volumeinheit und C die Geschwindigkeitsconstante [1]) bedeutet. Besteht die Gleichung, so mufs, wenn B (in diesem Falle die Natronmenge) viermal gröfser wird, t viermal kleiner werden; d. h. dieselben Mengen Hyoscyamin müssen von der Menge 1 Natronhydrat (in der Volumeinheit) in der vierfachen Zeit in dasselbe Reactionsstadium gebracht werden, wie von der Menge 4 an Natronhydrat (t_1/t_4 = *Const*). Auch die hierauf bezüglichen Versuche wurden mittelst des Polaristrobometers ausgeführt in Schichten gleicher Länge, sowie mit den Hyoscyaminlösungen obiger Stärke (6,6667 resp. 13,3334 g im Liter). Bei längerer Versuchsdauer ergab sich nun allerdings kein mit der Theorie übereinstimmendes Resultat, indefs doch etwa bis zu 17 (t_4) resp. 69 (t_1) Minuten für Hyoscyaminlösungen der Stärke 6,6667 oder bis zu 29 (t_4) resp. 115 (t_1) Minuten für solche der doppelten Stärke 13,3334. Ein ähnliches Resultat entstand, wenn statt Natronlauge *Dimethylamin* in normaler resp. vierfach normaler Stärke angewendet wurde; nur bedurfte es einer erheblich gröfseren Menge Zeit, um mit dieser Base den gleichen Polarisationswinkel wie mit Natronlauge zu erzeugen. Dafs bei längerer Versuchsdauer abweichende Werthe erscheinen, liegt offenbar an der oben schon erwähnten Bildung der Nebenproducte: Tropin und Tropasäure, welche letztere vor Allem auf die zur Reaction verwendete Base als vermindernde Kraft wirkt. Je nach der Natur dieser letzteren wird daher eine gröfsere oder kleinere Abweichung der nach Obigem sich ergebenden Constante t_1/t_4 stattfinden, und zwar nicht nur im eben erörterten (negativen) Sinne; sondern, da durch das entstehende Tropin eine optisch active Substanz (Atropin) zerstört wird, so wird das Drehungsvermögen der Hyoscyaminlösung rascher vermindert, als der thatsächlichen Bildung von Atropin entspricht: es tritt also eine scheinbare Be-

[1]) Vgl. Ostwald, JB. f. 1884, 20.

schleunigung der Reaction ein (positive Abweichung). — Sodann führten Sie vergleichende Untersuchungen aus über den Reactionsverlauf der Atropinbildung mittelst verschiedener Basen, und zwar neben Natronlauge mittelst Normallösungen von Kalihydrat, dem oben schon erwähnten *Dimethylamin* in einfacher und vierfacher Normallösung, *Tetramethylammoniumhydrat*, sowie endlich Ammoniak in elffacher Normallösung. Es zeigte sich, dafs Dimethylamin und Ammoniak eine bedeutend langsamere Wirkung (letzteres die schwächste) auf Hyoscyaminlösung ausüben, als wie die übrigen Basen, selbst Tetramethylammonium nicht ausgeschlossen. Die einzelnen bezüglichen Daten können hier nicht mitgetheilt werden; sie sind im Original mittelst Curven angegeben. — Unter der Annahme ferner, dafs der von Wilhelmy (l. c.) bereits gezogene Schlufs: dafs eine jede katalytische Reaction zu einem Endpunkte führen müsse, in welchem die *völlige* Umsetzung der einen Substanz in die andere (Zucker in Invertzucker) geleistet sei, demgemäfs auch das Hyoscyamin *völlig* in Atropin bei Gegenwart von Basen übergeführt werden könne — fanden Sie die oben (S. 23) schon verzeichnete *specifische Drehung des Atropins* zu $[\alpha]_D = -1{,}89$; wonach also wirklich diese Base schwach linksdrehend wäre [1]. Sie untersuchten zu dem Zwecke Lösungen, welche, anfangs mit Hyoscyamin von der Concentration 6,6667 beschickt, nach Verlauf von drei bis vier Stunden durch die drei starken Basen (Kali, Natron, Tetramethylammoniumhydrat) *völlig* in Atropinlösungen verwandelt waren. Auf Grund der so erhaltenen Zahl versuchten Sie dann, die in obiger Gleichung verzeichnete *Geschwindigkeitsconstante* C für die Hauptreaction bei verschiedenen Basen zu berechnen ($C = 1/Bt \,.\, log\ nat\ [A/(A-x)]$). Es ergab sich indefs alsbald, dafs die so gefundenen Werthe selbst innerhalb derselben Curve für verschiedene Basen allgemein nicht constant blieben, sondern vielmehr dem Einflusse der Nebenreaction (Bildung von Tropin und Tropasäure) unterworfen waren; indefs mit Ausnahme einer Curve für Tetramethylammoniumhydroxyd; wonach also bei Anwendung

[1] Vgl. E. Schmidt, JB. f. 1881, 948.

dieser Base die Nebenreaction sistirt wäre. — Endlich bemerkten Sie noch, dafs auch Natriumcarbonat die Ueberführung von Hyoscyamin in *Atropin* erwirke; eine Thatsache, welche für die *Fabrikation* letzterer Base von Bedeutung sein könnte. Die Geschwindigkeit der Reaction mit dem Carbonat ist ungefähr die der äquivalenten Menge Dimethylamin, d. h. ziemlich gering.

Eine Abhandlung von F. Braun [1]) über einen qualitativen Satz für *Zustandsänderungen* irgend eines, auch *chemischen*, und zwar nicht eindeutigen *Systems* kann hier, des lediglich speculativen Inhalts wegen, nur erwähnt werden, zumal die darin erörterten Beispiele experimenteller Art früher [2]) schon Berücksichtigung gefunden.

Eine Abhandlung von M. Planck [3]) über das *chemische Gleichgewicht* in verdünnten *Lösungen* ist wesentlich eine Fortsetzung der früher [4]) kurz erwähnten Arbeit, welche, wie diese, einen längeren Auszug nicht gestattet. Er nahm wesentlich Bezug auf die van't Hoff'schen [5]) Gleichungen und den von Diesem eingeführten Coëfficienten i und leitete Er aus Seiner gesammten Untersuchung folgende allgemeine Regel ab: Wenn die *Moleküle* eines Stoffes in einer verdünnten Lösung nicht sämmtlich von normaler Beschaffenheit sind, so hat man bei der Aufstellung einer Gleichgewichtsformel gerade so zu verfahren, als ob nur die am zahlreichsten auftretenden Molekülarten des Stoffes vorhanden wären. Auf die anderen Molekülarten braucht keine Rücksicht genommen zu werden. Dieser Satz ist gültig für beliebige Lösungen in beliebigen Lösungsmitteln, einerlei, ob $i >$ oder < 1.

Die Abhandlungen von H. W. Bakhuis Roozeboom über die *Dissociation* von *Hydraten* [6]), die Theorien des *chemischen Gleichgewichtes* [7]), sowie die *Umwandlungstemperatur* wasserhaltiger

[1]) Ann. Phys. [2] 33, 337. — [2]) Braun, JB. f. 1887, 135 ff.; siehe auch Zeitschr. phys. Chem. 1887 1, 259. — [3]) Ann. Phys. [2] 34, 139 bis 154. — [4]) JB. f. 1887, 6. — [5]) Daselbst, 189 ff. — [6]) JB. f. 1884, 230, 314 ff.; f. 1885, 215 f., 217, 218 ff. — [7]) JB. f. 1886, 170 f., 171 ff.; f. 1887, 45.

Doppelsalze [1]) sind, erheblich gekürzt, auch in ein deutsches Journal [2]) übergegangen.

D. Konowalow [3]) hat Seine [4]) Studien über die Bildung und Zersetzung der *Ester* nunmehr vom allgemeinen theoretischen Gesichtspunkte aus weiter fortgesetzt und wurde zu dem Ende zunächst die Einwirkung von Säuren auf den tertiären *Essigsäure-Amyläther* näher studirt, welcher, wie schon erwähnt, sowohl für sich (beim Erhitzen auf 160°) als auch unter dem Einflusse von Propion- oder Buttersäure in Essigsäure und Amylen zerfällt. Zur speciellen Untersuchung kamen die Säuren: *Essigsäure, Mono-, Di-* und *Trichloressigsäure*, sowie *Chlor-* und *Jodwasserstoff*, welche letztere beide übrigens zur Bestimmung der Wärmetönung für die Zersetzung: $C_5H_{11}C_2H_3O_2 = C_5H_{10} + C_2H_4O_2$ dienten; von der aber bis jetzt nur constatirt wurde, dafs sie mit *Wärmeabsorption* von statten gehe. Für die Wirkung der Essigsäure gegenüber derjenigen von Jodwasserstoff sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden; erstere Säure liefert Zersetzung durch *Contactwirkung*, da ja die wirkende Substanz die gleiche ist, wie die beim Zerfall auftretende; wogegen bei Jodwasserstoff die Contactwirkung ganz ausgeschlossen erscheint, vielmehr die Reaction derart vor sich geht, als ob Essigsäure durch Jodwasserstoff einfach verdrängt werde. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff sind deutlich zwei Vorgänge: Zersetzung des Esters einerseits und Bildung von Amylchlorid andererseits zu unterscheiden. Die Menge des entstehenden Chlorids ist sodann leicht auf die Weise zu bestimmen, dafs man das Reactionsproduct 15 bis 30 Minuten hindurch mit der 100fachen Menge Wasser schüttelt; es wird hierbei das erstere völlig zersetzt, während das verbliebene Acetat nur spurenweise Zersetzung zeigt — und kann somit später die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure durch Barytwasser titrimetrisch bestimmt werden. Es zeigte sich nun bei den betreffenden derartigen Versuchen, dafs die Quantitäten des aufgenommenen Chlorwasser-

---

[1]) JB. f. 1887, 45 ff. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 449, 513. — [3]) Zeitschrift phys. Chem. 2, 6. — [4]) JB. f. 1887, 1264.

stoffs (beim Einleiten in den Ester) mit denjenigen der austretenden Essigsäure einander nicht äquivalent waren; vielmehr bildet sich von der letzteren mehr, als dem Gewichte des eingeleiteten Gases entspricht. Mithin gehen die beiden hier in Betracht kommenden Vorgänge: Zersetzung des Amylacetats und Bildung von Amylchlorid, getrennt neben einander her, und zwar die Zersetzung des Acetats rascher als die Bildung des Chlorids. — Für die Versuche mit den anderen, oben genannten Säuren wurde das Amylacetat mit einer bestimmten Menge einer solchen gemischt und die Aenderung des Titers (mit Barytwasser) mit der Zeit bei constanter Temperatur beobachtet. Für *Trichloressigsäure* wurde derart constatirt, dafs bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach acht Tagen eine Zersetzung nicht erfolgte, bei 50° nur 1,39 bis 3,42 (nach drei bis zehn Stunden) Proc. des Esters, dagegen bei 99° schon nach sechs Stunden 75,2 Proc. desselben zerfallen waren. Es fällt also die *Geschwindigkeit der Zersetzung* stark mit sinkender Temperatur und im Uebrigen ist eine Grenze der Zersetzung, bei Anwendung von 25 Mol. Säure auf 100 Mol. Ester, etwa 75 Proc. des angewendeten Esters entsprechend, zu constatiren. Indefs bleibt nicht das Amylacetat, sondern der neugebildete Ester der Trichloressigsäure unzersetzt, wie eingehend constatirt wurde. Bei der Anwendung von *Dichloressigsäure* (30 Mol. auf 100 Mol. Ester) geht die Reaction, ebenfalls für 99°, etwas langsamer, aber doch etwas vollständiger von statten, da in sechs Stunden nur 34,82, in 24 Stunden jedoch 77 Proc. Amylacetat davon zersetzt wurden. Erheblich langsamer findet die Zersetzung des Essigsäure-Amyläthers (100 Mol.) mit *Monochloressigsäure* (24 Mol.) statt, welche aufserdem eine höhere Temperatur gebraucht. Bei 99° lassen sich nämlich durch 24stündige Einwirkung nur 9,47 Proc. Ester zersetzen, bei 156° dagegen schon 87,1 Proc. in zwei Stunden. Auch wächst gegenüber der Wirkung der obigen Säuren bei dieser die Geschwindigkeit der Zersetzung mit der Zeit, welche Thatsache der bei dem Procefs auftretenden freien Essigsäure zuzuschreiben ist, welche letztere im Uebrigen die Reaction viel schwächer beeinflufst als Monochloressigsäure. Entgegengesetzt

der Essigsäure wirkt das Amylen, als zweites Zersetzungsproduct des Amylacetats, mithin verzögernd, auf die Umsetzung, wodurch Abweichungen in der Geschwindigkeitsconstante eintreten, deren Gröfse indefs zunächst nicht gemessen wurde. Allgemein läfst sich jedoch aus den bisherigen Ergebnissen folgern, dafs die Geschwindigkeit der Zersetzung des Amylesters den Geschwindigkeitscoëfficienten der jeweilig wirkenden, in Rede stehenden Säuren entspricht.

Derselbe[1]) hat in einer fortgesetzten Arbeit über obiges Thema die Verbindungen des *Amylens* mit den obigen Säuren: *Essigsäure*, *Mono*-, *Di*- und *Trichloressigsäure*, als Fälle des *chemischen Gleichgewichtes* näher studirt. Es wurde dem entsprechend umgekehrt wie in den früheren Versuchen nicht die Zersetzung des Essigsäure-Amyläthers, sondern vielmehr die Bildungsweise dieses Körpers und seiner Substitutionsproducte aus Amylen mit den einzelnen Säuren vorgenommen. Würde es sich hierbei ergeben, dafs diese Ester sich bei der gleichen Temperatur bilden, bei welcher sie zerfallen, so würden sie Gleichgewichtszustände, resp. Dissociationserscheinungen im flüssigen Zustande, die jenen äquivalent sind, ergeben. Mit Essigsäure verläuft die Einwirkung auf Amylen sehr langsam, so dafs bei gewöhnlicher Temperatur nach drei Monaten erst in einer Mischung von 100 Mol. Säure und 150 Mol. Kohlenwasserstoff 1,4 Proc. Ester entstanden waren; bei 99° wurden dagegen in 20 Stunden 1,6 Proc. Ester gebildet. Viel lebhafter wirkt die Monochloressigsäure (1172 Mol. auf 1000 Mol. Amylen), welche bei 99° innerhalb einer Stunde bereits 19,7 Proc. des Chloressigesters erzeugte. Dichloressigsäure (1000 Mol. auf 1185 Mol. Amylen) gab schon bei gewöhnlicher Temperatur (18,5°) nach einer Stunde 21,71 Proc., nach 400 Stunden jedoch 74,6 Proc. Ester; bei 99° innerhalb einer Stunde bereits 51,3 Proc., welche Menge auch nach fünf Stunden nicht weiter vermehrt wurde. Endlich die am stärksten wirkende Trichloressigsäure (1134 Mol. auf 1000 Mol. Amylen) lieferte bei 18,5° in einer halben Stunde

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 380.

75,73 Proc., nach vier Stunden 85,35 Proc., nach 24 Stunden sogar 89,86 Proc.; eine Erhöhung der Reactionstemperatur (99°) vermehrte die Menge des Umsatzes nicht, sondern verringerte im Gegentheil ein wenig. Uebrigens steht die Bildung der Verbindungen in einer besonderen Abhängigkeit der beiden Componenten: es entsteht nämlich, entgegengesetzt dem Gesetze der Massenwirkung, um so weniger Ester, je gröfser der Ueberschufs an Amylen ist; wogegen ein Ueberschufs von Säure für die Bildung des Esters sehr günstig erscheint. Mithin wirken gerade wie bei der Zersetzung des Amylacetats (siehe oben) auch bei seiner Bildung resp. derjenigen seiner Substitutionsproducte die Säuren beschleunigend ein. Die freie *Dichloressigsäure* wirkt hauptsächlich, genaueren Versuchen zufolge, zersetzend auf ihren Ester: *Dichloressigsäure-Amyläther*, und zwar bei 99°, ein, während der reine Ester bei dieser Temperatur, trotz der nach Obigem hierbei leicht erreichbaren Grenze der Bildung, ziemlich beständig ist. Enthält er nur Spuren von freier Säure, so läfst er sich unter einem verminderten Druck von 25 mm fast ohne Zersetzung destilliren; er siedet dann bei 115°. Die Beständigkeit dieses Esters hängt also von seiner Reinheit, d. h. dem Gehalt an freier Säure, ab; im Uebrigen findet seine Zersetzung bei der gleichen Temperatur wie seine Bildung aus Amylen und Dichloressigsäure statt, wonach also ein bestimmter *Gleichgewichtszustand* für diese Verbindung sich ergäbe. Die Reaction zwischen ihren Componenten ist mithin eine umkehrbare, d. h. als *Dissociationserscheinung* anzusehen; indefs ist doch die gewöhnliche Vorstellung, dafs der Gleichgewichtszustand einer chemischen Reaction durch zwei getrennt vor sich gehende, entgegengesetzte Vorgänge bedingt sei, hier nicht ganz zutreffend, da die Ursache des Gleichgewichtes weniger an die allerdings bestehenden zwei entgegengesetzten Reactionen, als vielmehr an die Wirkung überschüssiger Säure, also nur dem einen der Bestandtheile, geknüpft ist. Zur Erklärung dieser besonderen Art von Dissociationsvorgang führte Er eine Reihe von Analogiefällen, sodann aber auch die Hypothese der Bildung von *Doppelmolekülen* an,

wie sie Raoult[1]) aus Seinen Gesetzmäfsigkeiten für das Erstarren von Lösungsmitteln ableiten zu können glaubte. Konowalow macht die sehr verständige Annahme, dafs z. B. durch Einwirkung der Essigsäure auf *Essigsäure-Amyläther* nach folgender Gleichung ein Doppelmolekül *Essigsäure* sich bilden könne: $C_5H_{11}C_2H_3O_2 + C_2H_4O_2 = C_5H_{10} + (C_2H_4O_2)_2$; welche Annahme auch mit den oben vermerkten Thatsachen übereinstimmt, dafs ein gröfserer Ueberschufs an Säure eine lebhaftere Zersetzung des Esters hervorruft. Nicht minder gut erklärt sich dann auch die Wirkung des Amylens, welche derjenigen der Säure durch die Verhinderung der Molekülverbindung entgegengesetzt sein mufs. Dies wurde noch besonders an der Zersetzung des *Amylenacetats* constatirt, wenn der Ester mit einer bestimmten Menge Essigsäure und einer wechselnden an Amylen auf 181° erhitzt wurde. Hiernach fand Folgendes statt: Eine Mischung von 100 Mol. Ester und 29,36 Mol. Essigsäure gab nach einer Stunde 29,62 (Procente?), nach zwei Stunden 90,56 Zersetzungsproduct. Kamen zu dieser Mischung noch 82,6 Mol. Amylen hinzu, so trat nach einer Stunde eine Zersetzung von nur 2,9 (Procenten?) ein, während eine solche, mit 100,3 Mol. Amylen versetzt, in zwei Stunden 12,8 (Procente?) Zersetzungsproduct lieferte. — Werden die specifischen Wirkungen der Säure resp. des Amylens dadurch zum Theil aufgehoben, dafs die Verbindung derselben in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels vor sich gehen mufs, so wird der Einflufs eines jeden der Componenten um so geringer sein, je gröfser die Masse des Lösungsmittels ist. Dies fand sich auch bestätigt bei Anwendung von *Benzol* als Lösungsmittel für die Verbindung von *Amylen* mit *Trichloressigsäure*, aus welchen letzteren eine fast gleiche Menge Ester (bei 18,5°) entstand, gleichgültig, ob circa 1 Mol. Amylen mit 2 Mol. Säure oder umgekehrt 1 Mol. Säure mit 2 Mol. Amylen zusammentrafen, falls nur eine solche Mischung bei Gegenwart von etwa 40 Mol. Benzol reagiren konnte. Die derart erhaltenen einzelnen Daten kamen der Guldberg-Waage'schen[2]) Gesetzmäfsigkeit

[1]) JB. f. 1883, 83. — [2]) JB. f. 1879, 22 f.

für die Massenwirkung schon nahe. — Für den *Gleichgewichtszustand* ist übrigens die Wirkung der reagirenden Körper in viel geringerem Grade vorhanden; sobald derselbe eingetreten, so werden diese specifischen Wirkungen ausgeglichen und es zeigt dann die Verschiebung des Gleichgewichtszustandes mit der Aenderung der Mengenverhältnisse keinen schroffen Gegensatz zu der Reaction der Componenten. Zur Erläuterung hierfür diene die nachstehende Tabelle, welche die Aenderung des Grenzwerthes der Verbindung von *Amylen* mit *Dichloressigsäure* bei 99° mit der Aenderung in der Menge des Amylens zeigt. In derselben bedeuten: ξ die Menge des entstandenen Esters, ξ ber. die gleiche Gröfse nach der Guldberg-Waage'schen (l. c.) Formel berechnet, C'/C die Constante der Gleichung $C(Am-x)(S-x) = C'x$, berechnet aus dem entsprechenden Versuch (Am = Menge des Amylens in Mol., S = der Säure und x = der Anzahl der zersetzten Menge Ester in Mol.) und endlich z die Versuchsdauer in Stunden.

Am	Säure	ξ	ξ ber.	C'/C	z
100	108,7	51,3	48,4	0,56	2 bis 3
118,5	100	51,2	—	0,64	1 „ 5
159,6	100	60,6	60,5	—	3
193,2	100	63,1	66,2	0,76	22
196,7	100	62,7	66,7	—	5
219,3	100	65,5	69,8	0,81	22
267,4	100	68,8	75,9	—	6½

Hiernach wächst zwar die Menge des gebildeten Esters, welche dem Gleichgewichtszustande entspricht, allgemein etwas langsamer als es die Guldberg-Waage'sche Gesetzmäfsigkeit fordert; indefs ist zu bedenken, dafs die letztere nur dann ihre Gültigkeit behauptet, wenn die Entropie der wirkenden Stoffe sich mit der Concentration in gleicher Weise ändert, wie die Entropie der Gase mit ihrer Dichte. Dies kann aber im vorliegenden Falle offenbar nicht positiv, sondern nur mit einer gewissen Annähe-

rung gelten, zumal wenn, wie oben als Hypothese hingestellt, das Molekül der Säure geändert wird. Es wird daher mit zunehmender Masse eines jeden der reagirenden Bestandtheile der Grenzwerth der Verbindung sich erhöhen, aber quantitativ ungleich.

A. Bonz[1]) studirte vom theoretischen Gesichtspunkte aus die Bildung von *Säureamiden* aus Ester und Ammoniak, resp. die Umkehrung der Reaction, d. h. die Bildung von *Estern* aus Säureamiden und Alkohol. Zu dem Ende wurden die Mischungen von Ester und Ammoniak resp. Amid und Alkohol längere Zeit auf eine constante Temperatur erhitzt und wurde durch Titration des gebundenen resp. frei gewordenen Ammoniaks der Umsatz der Componenten ermittelt. Zur Untersuchung kamen etwa 30 bis 40 g des Gemisches und um den Verlust an Ammoniak durch Abdunsten während der Wägung sowie der Füllung der Röhren zu constatiren, wurden stets vor, während und am Schlusse der Füllung der Röhren kleine gewogene Antheile in Proberöhrchen auf ihren Ammoniakgehalt titrirt, und zwar bei 0 bis 5° (im Eisschrank), bei welcher Temperatur eine Amidbildung resp. Umsetzung nicht stattfindet. Auch gelang es nicht, z. B. Essigsäure-Aethyläther mit Ammoniak zu gleichen Molekülen ohne Ammoniakverlust direct zu mischen; es mufsten vielmehr auf ein solches Gemisch noch 2 Mol. Aethylalkohol hinzukommen. Zum Trocknen der Amide dienten Aetzkalk und Schwefelsäure, nachdem sie zuvor wiederholt destillirt waren; es gelang auf die Weise, das *Acetamid* nicht nur trocken, sondern auch völlig neutral, sowie nahezu geruchlos zu erhalten. Andere Amide: *Propion-*, *Butyr-* und *Isobutyramid* wurden, ehe sie über den Kalk resp. die Schwefelsäure kamen, aus möglichst wenig, völlig absolutem Alkohol umkrystallisirt und mit demselben abgewaschen, wodurch sie zunächst von Säure völlig befreit werden konnten. Die zu verwendenden Alkohole fractionirte Er, nach dem Entwässern über Kalk, sorgfältig mittelst der Linnemann'schen Siederöhre[2]) und füllte die Mischungen sodann mit Hülfe

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 865 bis 900. — [2]) JB. f. 1871, 40.

eines Gummiballes in kleine Röhren von schwer schmelzbarem Glase, die vorher an beiden Enden zu Capillaren ausgezogen waren, welche letztere natürlich später abgeschmolzen wurden. Die Füllung mufste möglichst gleichmäfsig geschehen, weil Vorversuche ergeben hatten, dafs der Luftraum für den Verlauf der Reaction von grofser Bedeutung sei. Es wird nämlich einerseits um so mehr Amid gebildet, je weniger die Gase Raum zur Ausdehnung haben, resp. andererseits um so mehr Ester [1]), je mehr ihnen Raum geboten wird. Es wurden daher die Röhren nicht nur gleichmäfsig, sondern auch möglichst hoch ausgefüllt; das heifst übrigens nur bis zur Hälfte, da bei höherer Füllung die Röhren fast sämmtlich bei der Operation explodirten. Später müssen dann dieselben möglichst rasch gekühlt werden, damit die Zusammensetzung ihres Inhaltes sich nicht wesentlich ändert, welches bei langsamer Abkühlung deshalb geschieht, weil die Temperatur auf die beiden Reactionen von sehr ungleichem Einflufs ist. Während nämlich die Einwirkung von Ammoniak auf die Ester schon bei gewöhnlicher Temperatur (allerdings sehr langsam) von statten geht, ist die umgekehrte Reaction (Amid gegen Alkohole) erst bei ca. 150° zu constatiren. Beide Reactionen verlaufen ferner bei höherer Temperatur zwar rascher, indefs fällt die Grenze der *Amidbildung* mit steigender *Temperatur*, während diejenige der *Esterbildung* dem entsprechend steigt. Z. B. zeigte eine Mischung von Ester (1 Mol.), Ammoniak (1 Mol.) mit Alkohol (3 Mol.) nach achtstündiger Erhitzung auf 240° in einem rasch gekühlten Rohre 46,23 Proc. Amidgehalt, in einem innerhalb des Ofens gekühlten dagegen 51,1 Proc.; umgekehrt eine Mischung von Acetamid (1 Mol.) mit Alkohol (4 Mol.) nach gleich langer und hoher Erhitzung im rasch gekühlten Rohre einen Gehalt von 52,1 Proc., im langsam gekühlten einen solchen von 48,8 Proc. Ester. Diese Zahlen geben zugleich den Grenzzustand an. Zum Zwecke der raschen Kühlung wurde von Loth. Meyer ein *Röhrenofen* mit Thermoregulator construirt,

[1]) Vgl. Berthelot und Péan de St. Giles, in der JB. f. 1862, 386 f. ausgezogenen Abhandlung; ferner JB. f. 1863, 458 ff.

aus welchem das gekühlte Rohr in ein starkes Cylinderglas unt Wasser kam und sogleich zertrümmert, sowie danach sein Inha mit $^1/_{10}$ Normal Salzsäure titrirt wurde. Als bester Indicat für Ammoniak erwies sich in alkoholischer Lösung alkoholiscl Campecheholztinctur; für die alkoholisch wässerige jedoch ka Rosolsäure zur Verwendung. Da 100 Thle. Acetamid 28,813 Thl Ammoniak (bei vollständiger Umsetzung) geben, so werden d Procente des letzteren aus a Thln. Acetamid (entsprechend 6 Thl Ammoniak) $= 100 . b/a = c$ Thle. durch folgenden Ausdruck e halten: $100 . c/28{,}813$; die derart gewonnene Zahl giebt natürli nicht nur die Procente Ammoniak, sondern auch die des en standenen Esters und des umgesetzten Acetamids an. Aus d im Original tabellarisch verzeichneten Versuchswerthen geht z nächst hervor, dafs (ganz abgesehen von Zimmertemperatur) au bei 150° in Amid- resp. Esterbildung ein Grenzwerth nicht e reicht wurde. Bei 210° fand sich als Grenzwerth, a) unter A wendung gleicher Gramm-Moleküle *Acetamid* und *Aethylalkoh* (die umgekehrte Reaction liefs sich wegen Schwerlöslichkeit d Ammoniaks in Ester nicht ausführen) 17,5 Proc. Ammoniak na 48 stündiger Erhitzung, welche Zahl bei weiterem Erhitzen wied abnahm. Hieraus berechnet sich nach Guldberg und Waage das Verhältnifs $p'/p : q'/q = p/p' . q/q' = \varkappa^2 =$ (Ammoniak/Ace amid) $\times$ (Ester/Alkohol) zu $\varkappa^2 = 0{,}0049$. Verwendete Er fern b) auf 1 Gramm-Mol. Acetamid 2 Gramm-Mol. Aethylalkohol, betrug der Grenzwerth 28,5 Proc. (nach 24 Stunden); somit w $\varkappa^2 = 0{,}0662$. Auch bei diesem Versuche konnte die umgekehr Reaction nicht ausgeführt werden, weil nicht sämmtliches nöthi Ammoniak in Lösung ging. Als c) 1 Gramm-Mol. Acetamid a 3 Gramm-Mol. Aethylalkohol benutzt wurden, war der Gren werth 38,9 Proc. und $\varkappa^2 = 0{,}0936$. d) 1 Gramm-Mol. Acetam mit 4 Gramm-Mol. Aethylalkohol ergaben einen Grenzwerth v 44,1 Proc. nach 24 Stunden ($\varkappa^2 = 0{,}0956$); ferner e) 1 Gramı Mol. Acetamid mit 5 Gramm-Mol. Aethylalkohol den Grenzwer 47,6 Proc. nach 48 Stunden ($\varkappa^2 = 0{,}0954$) und endlich f) 1 Gramı

---

[1]) JB. f. 1879, 22.

Mol. Acetamid mit 6 Gramm-Mol. Aethylalkohol den Grenzwerth 50,9 Proc. nach 72 Stunden ($\varkappa^2 = 0{,}0960$). Den Versuchen c, d, e, f gingen noch solche für die Amidbildung parallel, in welchen *Essigsäure-Aethyläther*, *Ammoniak* und Aethylalkohol in den resp. Verhältnissen 1 : 1 : 2 Mol. (für c), 1 : 1 : 3 Mol. (für d), 1:1: 4 Mol. (für e) und endlich 1:1:5 Mol. (für f) Gramm-Mol. Substanz, der verzeichneten Reihenfolge gemäfs, auf 210° erhitzt wurden. Es ergaben sich hierbei aber keine Grenzwerthe, da bei länger dauernder Erhitzung stets gröfsere Mengen Amid entstanden. Indefs betrug die Summe der beiden Umsetzungen (Ester- und Amidbildung) stets annähernd 100 Proc. (99,0 bis 99,8), was zu der Vermuthung Veranlassung gab, dafs (weil die Procente des Umsatzes an dem auftretenden resp. verschwindenden Ammoniak gemessen wurden) die bei der Amidbildung verschwindende Menge Ammoniak nicht auf Kosten der Reaction vor sich gehe, sondern vielmehr durch den Mangel an Widerstandsfähigkeit des benutzten Glases (der Röhren) bedingt werde. In der That ergab ein Versuch, dafs die verwendete Sorte *Kaliglas* etwas Ammoniak zu binden vermochte, jedoch nicht in zur Aufklärung der Resultate genügender Menge; wogegen es sich herausstellte, dafs die Bildung von *essigsaurem Aethylamin* (aus dem Ester durch Ammoniak) die hauptsächliche Ursache des Ammoniakverlustes war, welches an der Isonitrilbildung leicht zu erkennen war, die beide Reactionsproducte (mittelst Chloroform) ergaben. Nichtsdestoweniger mufste die Methode, aus Mangel einer besseren, beibehalten werden, nur wurde bei den folgenden Versuchen nach Menschutkin[1]) das Ammoniak + dem Amin bestimmt, welcher unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator in alkoholischer Lösung mit Kalilauge titrirt, ein Verfahren, welches deshalb erlaubt ist, weil das in alkoholischer Lösung frei gewordene Ammoniak indifferent gegen den Indicator ist, auf welchen erst später der Ueberschufs des Kali's reagirt. In Folge dessen wurden die Versuchsröhren nach der Reaction unter Alkohol zertrümmert, sodann wurde etwas Phenolphtaleïn

---

[1]) JB. f. 1883, 24 (Titrirung von Anilin).

hinzugegeben und endlich alkoholische $^1/_{10}$-Kalilauge bis zur Violettfärbung. Die Zahlen für Aethylester (aus Acetamid und Alkohol bei 210°) blieben hierbei übrigens fast die gleichen, ob nun die Titration nach der gewöhnlichen oder nach der Menschutkin'schen Methode geschah, während allerdings diejenigen für die Bildung von *Methylester* aus *Acetamid* und *Methylalkohol* folgende Unterschiede zeigten:

Esterbildung bei 210°.

Verhältnifs der Componenten	Grenzwerthe und x^2 durch Titrirung mit Salzsäure	Grenzwerthe und x^2 nach Menschutkin's Methode
1 Gramm-Mol. Acetamid + 5 Gramm-Mol. Methylalkohol	Grenzwerth: 41,7 Proc. nach 8stündiger Erhitzung; $x^2 = 0{,}0650$	Grenzwerth: 42,9 Proc. nach 8stündiger Erhitzung; $x^2 = 0{,}0708$
1 Gramm-Mol. Acetamid + 10 Gramm-Mol. Methylalkohol	Grenzwerth: 52 Proc. nach 14stündiger Erhitzung; $x^2 = 0{,}0594$	Grenzwerth: 54,6 Proc. nach 12stündiger Erhitzung; $x^2 = 0{,}0692$

Es zeigen also die Resultate nach Menschutkin's Methode deutlich die Bildung von *essigsaurem Methylamin* während der Reaction; gegenüber den obigen Resultaten mit Aethylalkohol ist ferner die gröfsere Geschwindigkeit zu vermerken, mit welcher dieser Procefs vor sich geht, sodann auch, dafs nicht nur Methylaminacetat, sondern die freie Base auftritt, welche nach 150-stündigem Erhitzen in der Reactionsmasse sich als Oel abscheidet. Bei der Einwirkung von *Alkoholen* auf *Amide* scheinen mithin folgende zu verallgemeinernde Reactionen nach einander zu verlaufen: 1) $CH_3{-}CONH_2 + CH_3O = CH_3COOCH_3 + NH_3$; 2) $CH_3COOCH_3 + NH_3 = CH_3COOH.CH_3NH_2$; 3) $CH_3COOH.CH_3NH_2 = CH_3CONHCH_3 + H_2O$; 4) $CH_3COOH.CH_3NH_2 + NH_3 = CH_3NH_2 + CH_3COONH_4$; 5) $CH_3NH_2 + CH_3COOCH_3 = CH_3{-}CONHCH_3 + CH_3OH$. Auffallend war indefs, dafs überhaupt die Summe des entstehenden Esters und Ammoniaks

mit andauerndem Erhitzen zurückging, statt constant zu bleiben, zur Sicherung des Gleichgewichtszustandes, und um so mehr, als es sich herausstellte, dafs das mit auftretende Aminsalz (bestimmten Versuchen zufolge) hieran die Schuld nicht trug. Es zeigte sich nämlich, dafs, wenn mit Aethylalkohol und Acetamid eine Mischung bereitet wurde, welche nach dem Erhitzen enthielt: 53 Gramm-Mol. Acetamid, 453 Gramm-Mol. Alkohol, 47 Gramm-Mol. Ammoniak und 47 Gramm-Mol. Ester, und andererseits eine solche aus diesen letzteren Bestandtheilen, in welcher aber nunmehr Ammoniak + Ester durch eine äquivalente Menge Aethylaminacetat ersetzt worden war, dafs in dieser neuen Mischung nach dem Erhitzen auf 210° einerseits der Grenzwerth (55,8 Proc.) und die daraus sich ergebende Constante $\varkappa^2$ (= 0,0881) ohne Rücksicht auf das vorhandene *Aethylaminacetat* berechnet werden konnte; dafs andererseits aber auch das letztere beim Erhitzen rasch und vollständig in Wasser und *Aethylacetamid* zerfiel, mithin später bei der Titrirung (weil Aethylacetamid durch verdünnte Kalilauge nicht sofort verseift wird) die analytischen Daten nicht beeinflufst. — Weitere Versuche mit *Acetamid* (1 Mol.) und *Aethylalkohol* (8 resp. 10 Mol.) ergaben für 210° den Grenzwerth resp. zu 55,4 Proc. nach 120 Stunden ($\varkappa^2$ = 0,0924) resp. zu 59,7 Proc., ebenfalls nach 120 Stunden ($\varkappa^2$ = 0,0938). Beim Erhitzen von Acetamid mit Aethylalkohol im Verhältnifs von 1:12 resp. 14 Mol. wurde der höchste Grenzwerth nicht mit Bestimmtheit erreicht. Doch konnte er für die Dauer von 168 Stunden in beiden Fällen zu 61,4 Proc. ($\varkappa^2$ = 0,0857) resp. 65,9 Proc. ($\varkappa^2$ = 0,0939) angenommen werden. — Fortgesetzte Versuche ferner, welche die Esterbildung aus Acetamid und Aethylalkohol bei Gegenwart von freiem Ammoniak, sowie solche, welche die gleiche Reaction bei Gegenwart des zu bildenden Esters (Essigsäure-Aethyläther) betrafen, ergaben allgemein, dafs durch Zusatz von Ammoniak (1 Mol.) zu den molekularen Mischungen von Amid (1 Mol.) und Alkohol (4 resp. 8 Mol.) die Constanten um etwa $^1/_{10}$ niedriger als sonst gefunden wurden. Umgekehrt werden aber die Constanten durch Zusatz von Ester (2 Mol. zu obiger Mischung) ganz erheblich und zwar beinahe

um die Hälfte gröfser, als ohne denselben. Diese Gesetzmäfsigkeit hat so lange Gültigkeit, als Ammoniak und Ester in äquivalenten Mengen, das heifst in dem Verhältnifs vorhanden sind, in welchem sie sich bei der Einwirkung von Acetamid auf Alkohol bilden. Ein Ueberschufs an Ammoniak dagegen verstärkt die Amidbildung mehr und ein solcher an Ester vermindert die Esterbildung weniger, als die Gesetzmäfsigkeit verlangt. — Durch weitere Erhöhung der Temperatur werden ferner die Constanten gesteigert. So ergab sich für die *Esterbildung* bei 250° unter Anwendung von 1 Gramm-Mol. Acetamid auf 8 Gramm-Mol. Aethylalkohol der Grenzwerth zu 66,6 Proc. und $\varkappa^2 = 0,1810$, sowie von 1 Gramm-Mol. Acetamid mit 12 Gramm-Mol. Aethylalkohol der Grenzwerth zu 73,6 Proc. und $\varkappa^2 = 0,1820$. — Die Versuche sodann der Esterbildung bei 210° von 1) *Acetamid* (1 Mol.) mit a) *Propylalkohol* (5 resp. 10 Mol.), b) *Isobutylalkohol* (5 resp. 10 Mol.); 2) *Propionamid* (1 Mol.) mit a) Propylalkohol (5 resp. 10 Mol.) und b) Aethylalkohol (5 resp. 10 Mol.) ergaben: ad 1a) die Grenzwerthe 52,3 Proc., resp. 65,2 Proc. mit $\varkappa^2 = 0,1282$ resp. 0,1294 für 48- resp. 96-stündige Erhitzung, ad 1b) die Grenzwerthe 56,3 Proc. resp. 66,5 Proc. mit $\varkappa^2 = 0,1633$ resp. 0,1413 für 144- resp. 168stündige Erhitzung, ad 2a) die Grenzwerthe 56,2 Proc. resp. 67,6 Proc. mit $\varkappa^2 = 0,1624$ resp. 0,1517 für 96stündige Erhitzung, endlich ad 2b) die Grenzwerthe 52,5 Proc. resp. 65 Proc. mit $\varkappa^2 = 0,1296$ resp. 0,1289 für 72- resp. 96-stündige Erhitzung. — Die mit *Butyramid* und *Aethylalkohol* angestellten Versuche brachten zunächst das Resultat, dafs ein geringer Zusatz von *Buttersäure* erheblich beschleunigend auf die Esterbildung wirkt, weshalb auf die Reinigung (durch Destillation) des Amids besondere Rücksicht genommen werden mufste. Die Resultate, hervorgegangen aus der Anwendung von reinem Amid bei der Temperatur von 210°, sind die folgenden: 1) Für 1 Gramm-Mol. Butyramid mit 5 Gramm-Mol. Aethylalkohol: Grenzwerth 54,5 Proc. und $\varkappa^2 = 0,1473$ nach 96 Stunden; 2) für 1 Gramm-Mol. Amid mit 10 Gramm-Mol. Alkohol: Grenzwerth 66 Proc. und $\varkappa^2 = 0,1371$ nach 212 Stunden. — Ferner mit *Isobutyramid* (1 Mol.) und 1a) 3 Mol., 1b) 5 Mol., 1c) 10 Mol.

Aethylalkohol; sowie 2a) 3 Mol., 2b) 5 Mol., 2c) 10 Mol. *Isobutylalkohol*, sämmtlich bei der Temperatur von 210°, resultirte: Grenzwerthe mit $\varkappa^2$: 44,2 Proc. (0,1367), nach 72 Stunden (1a), 56 Proc. (0,1603) nach 120 Stunden (1b), 66,5 Proc. (0,1413) nach etwa 168 Stunden (1c); 51,8 Proc. (0,2245) nach 120 Stunden (2a), 62,6 Proc. (0,2394) nach 168 Stunden (2b); für 2c) wurde der Grenzwerth nicht erreicht. — Mit *Isopropylalkohol* (5 resp. 10 Mol.) und 1) *Acetamid* sowie 2) *Propionamid* ergaben die ebenfalls bei 210° angestellten Versuche: zu 1) Grenzwerthe 38,9 Proc. resp. 52 Proc. und $\varkappa^2 = 0{,}0535$ resp. 0,0594 für 24 resp. 120 Stunden, zu 2) Grenzwerthe 45 Proc. resp. 58,3 Proc. und $\varkappa^2 = 0{,}0809$ resp. 0,0866 für 72 resp. 96 Stunden. — Beim Erhitzen von *tertiärem Butylalkohol* mit Acetamid auf 210° schied sich ein Gas, wahrscheinlich Isobutylen, aus, dessen Menge mit der Dauer des Erhitzens fortwährend zunahm; später, nach etwa 120 Stunden, setzte sich eine schwere farblose Flüssigkeit, vermuthlich Ammonacetat, nieder. Auch Aminsalz schien sich zu bilden. Die Grenzwerthe resp. $\varkappa^2$ waren: mit 1 Gramm-Mol. Amid und 3 Gramm-Mol. Alkohol 3,6 Proc. (0,00045) für 48 Stunden, mit 1 Gramm-Mol. Amid und 5 Gramm-Mol. Alkohol 4,2 Proc. (0,00037) für 72 Stunden, mit 1 Gramm-Mol. Amid und 10 Gramm-Mol. Alkohol 6,9 Proc. (0,00051) für 220 Stunden. — Als allgemeines Resultat aus obigen Versuchen ist endlich zu verzeichnen, dafs sowohl *isomere* als im eigentlichen Sinne *metamere Ester* (Essigsäure-Propyläther mit Propionsäure-Aethyläther resp. Isobuttersäure- und Buttersäure-Aethyläther) gleiche oder nahezu gleiche Grenzwerthe besitzen; dafs ferner ein *wachsendes* $\varkappa^2$ eine Zunahme der *Esterbildung*, ein *abnehmendes* $\varkappa^2$ dagegen eine Zunahme der *Amidbildung* anzeigt; dafs die letztere (aus Ester und Ammoniak) eine unvollständige ist, erklärbar durch die Umkehrbarkeit der Reaction; dafs die Grenzwerthe des *Gleichgewichtszustandes* beider Reactionen bedingt sind durch das Molekulargewicht, die Temperatur und die Massenverhältnisse, welche dabei zur Wirkung kommen; sowie endlich, dafs die Grenzwerthe der Esterbildung mit Zunahme des *Molekulargewichtes*, sowohl von Amid als auch Alkohol, steigen. Als praktische Nutzanwendung

aus diesen Versuchen ergiebt sich auch die Vorschrift, dafs di Amidbildung aus Ester und Ammoniak bei möglichst niedere Temperatur zu erzielen sei.

Nach G. D. Liveing[1]) ist zwischen zwei sich berührende Körpern eine Neigung zur Bildung einer chemischen *Verbindun* vorhanden, wenn bei dieser Bildung eine Verminderung de *Oberflächenspannung* herbeigeführt wird. Bringt man z. B. ein wässerige Lösung irgend einer Substanz A in Contact mit einen festen Körper S und wird die Oberflächenspannung zwischen de ersteren und dem letzteren vermindert durch Zunahme von A so wird ein Ueberschufs dieser Substanz A in die Oberflächen schicht des festen Körpers gezogen. Die Richtigkeit dieser Vor aussetzung zeigte Er an einem Versuche, wonach eine wässerig Lösung von *Essigsäure* bei der Filtration durch *Quarz* zuers ein fast säurefreies Filtrat liefert. Analog erklärt Er die oxy dirende Wirkung von *Wasserstoffsuperoxyd* auf die Metalle, ir dem Er sich vorstellt, dafs dieses eine Lösung (d. h. Molekül verbindung) von Sauerstoff in (mit) Wasser sei[2]), wonach als stets nur ein Ueberschufs an Sauerstoff bei verminderter Obe flächenspannung des Systems an das Metall abgegeben wird.

A. Berliner[3]) befafste sich mit eingehenden Untersuchunge über die sogenannte *Katalyse*, welche *Metalle* gegen *Knallgas* zeigen. Die von Faraday (l. c.) angegebenen Versuche konnte vollauf bestätigt werden, indefs zeigte es sich, dafs selbst gleich mäfsig gereinigtes (durch verdünnte Schwefelsäure und Wasse *Platin* als Blech keineswegs gleich stark auf das Gas einwirkt derart, dafs einige dieser verschiedenen Bleche dasselbe auge blicklich entzündeten; andere wirkten langsam, aber gleichmäfsi so dafs in gleichen Zeiten gleiche Mengen von Wasserstoff un Sauerstoff zur Verbindung kamen; wieder andere brauchten b zum Beginn der Wirkung einige Minuten und endlich ware

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 12, 171. — [2]) Vgl. Traube, Constitution d Wasserstoffsuperoxyds; JB. f. 1885, 366. — [3]) Ann. Phys. [2] 35, 791 b 810. — [4]) Dulong und Thénard, Ann. phys. 76, 81 (1824); Farada Pogg. Ann. 33, 149 (1834); Henry, Phil. Mag. [3] 6, 354 (1835); Turne Ann. Chem. Pharm. 2, 210 (1824); Loew, JB. f. 1875, 16.

einige überhaupt zur Katalyse unfähig. Es wurde daher das Metall ohne weitere chemische Reinigung, eventuell nur mit Fliefspapier und Alkohol abgerieben, entweder als Blech oder als Pulver in ein Glasrohr gebracht und einem constanten Strome von elektrolytischem Knallgas ausgesetzt. Die Differenz zwischen dem Volum des in einer bestimmten Zeit eintretenden sowie des danach austretenden Gases ergab einen Mafsstab für die katalytische Wirkung des Metalles. Das Rohr mit seiner Füllung befand sich in einem Luftbade, dessen Temperatur durch einen Thermostaten zu reguliren war. Das austretende Gas mufste dann eine Kühlschlange durchlaufen, um dasselbe auf die ursprüngliche Temperatur zu bringen; beides, ein- und austretendes Gas, wurde durch einen Blasenzähler gemessen, während die Temperatur von 20 zu 20° constant erhalten, sowie bei jedem Versuch bis zu 350° gesteigert resp. stufenweise abgekühlt wurde. Durch Auffangen von 200 bis 500 Blasen in einem graduirten Rohre konnte Er das Volum, welches stets dasselbe war, genau bestimmen. Aus den im Original mitgetheilten Tabellen, welche hier nicht reproducirt werden können, geht hervor, dafs die katalytische Wirkung abhängig ist von der *Temperatur*, dafs sie bei verschiedenen Substanzen bei bestimmten Temperaturen beginnt und mit Steigerung derselben zunimmt. Die Anfangstemperatur der Wirkung für *Platinschwamm* unterhalb der Zimmertemperatur, für *Platin* in Blechform sowie für platinirtes (?) Platinblech bei 180 bis 190°, für *Palladium*blech bei circa 175°, für fein zertheiltes *Silber* bei 265°, für *Eisen* (ferrum limatum) bei circa 270°, für *Kohle* bei circa 275° und endlich für *Kupfer* bei circa 280°. *Zink* und *Aluminium* zeigten keine katalytische Wirkung, selbst nicht bei 350° (Zn) resp. 440° (Al), ebensowenig wie *Glas*pulver. Mehrere Versuche zeigten im Uebrigen, dafs die Wirkung eine um so gröfsere ist, in je feiner zertheiltem Zustande die Stoffe sich befinden. Indefs darf daraus nicht geschlossen werden, dafs es lediglich die Oberfläche ist, welche die Katalyse bestimmt, vielmehr zeigte z. B. ein ca. 1,5 mm dicker *Platindraht* letztere nur in minimaler Weise, während ein Platinblech von gleicher Oberfläche, aber der Dicke von nur

$^1/_{48}$ mm sehr starke Wirkung besafs. Es scheint also vielmehr auf das Verhältnifs von der Oberfläche zum Volumen anzukommen, resp. auf die *Masse* des Metalles, da, je geringer diese ist, um so weniger Wärme (die ja die Katalyse begünstigt) abgeleitet wird. Ein dünnes Blech kann demzufolge stärker katalytisch wirken als ein dicker Draht von gleicher Oberfläche. — Da ferner obige Versuche es wahrscheinlich machten, dafs die katalytische Wirkung der Metalle gegen Gase in Beziehung stehe zu ihrer Fähigkeit, dieselben zu occludiren (Platin und Palladium occludiren grofse, Zink und Aluminium keine merklichen Mengen von Wasserstoff), so dehnte Er Seine Untersuchungen auch auf die *Occlusion von Wasserstoff* sowie anderer Gase durch *Metalle* aus, und zwar zunächst durch *Palladium*. Letzteres wurde demzufolge, als Blech, mit einem abgemessenen Volum Wasserstoff (im luftleeren Raume) zusammengebracht und mit Hülfe eines im Original beschriebenen *Apparates* bei constantem Druck, sowie constanter Temperatur auf seine Absorptionsfähigkeit durch Messung der Volumabnahme des Gases geprüft. Vor jeder neuen Beladung entfernte Er das occludirte Gas durch Ausglühen im Vacuum mittelst des galvanischen Stromes unter Messung seines Volums, so dafs derart mittelst der Volumdifferenzen zugleich bestimmt werden konnte, wie viel Gas im Volum bei Zimmertemperatur wieder frei geworden. Es zeigte sich nun zunächst dafs nur das von jeder verunreinigenden Oberflächenschicht befreite Metall (mittelst verdünnter Schwefelsäure, unter Anwendung als positive Elektrode oder durch Ausglühen im Gebläse eine gröfsere Menge Gas zu occludiren vermag, und zwar das 800- bis 860fache seines Volums an *Wasserstoff*[1]), das 90- bis 125fache an *Sauerstoff*, an anderen Gasen (*Kohlenoxyd*, *Luft* circa das 110fache; wobei die Vorsicht zu gebrauchen ist, da es sogleich nach der Reinigung in den Apparat kommt. Was im Uebrigen diesen betrifft, so ist zu bemerken, dafs das eingelegte Blech nicht mit Fettdämpfen in Berührung kommen darf, die mittelst des in denselben einzuleitenden Stromes durc

[1]) Bekanntlich unter Bildung von Palladiumwasserstoff (*F*).

gefettete Hähne entstehen können; es ist daher das Metall in einer bestimmten Entfernung von letzteren anzubringen und sind in dem Glasrohr, in welchem dasselbe liegt, die Leitungsdrähte einzuschmelzen. Das Ausglühen des Metalles mittelst des galvanischen Stromes mufs in Hellgelb- bis Weifsglühhitze vollzogen werden und dauert dasselbe mehrere (ca. 8 bis 10) Stunden. — *Platin* kann an *Wasserstoff* über das 200fache (204 bis 271 Vol.) seines Volums occludiren; von den sonst noch in den Kreis der Untersuchung gezogenen Gasen (*Kohlenoxyd*, *Sauerstoff*, *Luft*) occludirt es das 80- bis 100fache Volum. — Im Vergleich zu Platin wirkt also *Palladium* stärker occludirend und wurde dies auch noch besonders für *Knallgas* dargethan; von zwei Blechen gleicher Dicke (ca. $^1/_{40}$ mm) und fast gleicher Oberfläche waren durch das Palladium in 30 Minuten 19 ccm Knallgas, durch *Platin* in der gleichen Zeit nur 4 ccm zu Wasser verbunden. — Für die *katalysirende* Kraft der genannten Metalle zog Er aus obigen Versuchen den Schlufs, dafs es ihre Occlusionsfähigkeit, resp. die Wirkung des von ihnen occludirten Wasserstoffs sei, welcher die Katalyse erwirke, indem letzterer dann als „nascirender" Wasserstoff seine hohe Verwandtschaftskraft äufsert. Dafs bei höherer Temperatur diese „katalytischen" Vorgänge sich leichter als bei niederer vollziehen, wie oben erwiesen, dürfte dieser Erklärung nicht im Wege stehen, da nach Graham [1]) von den Metallen die gröfsten Gasmengen dann occludirt werden, wenn man dieselben zunächst stark erwärmt und alsdann in der Gasatmosphäre erkalten läfst.

W. Ostwald [2]) beschäftigte sich im Verlaufe Seiner [3]) fortgesetzten Studien zur *chemischen Dynamik* mit *Oxydations-* und *Reductionsvorgängen*. Allgemein fand Er, dafs alle Vorgänge dieser Art durch die Gegenwart freier *Säuren*, und zwar proportional deren *Affinitäts*coëfficienten [4]) beschleunigt werden. Und zwar gilt dies nicht nur für den Fall, dafs bei dem Vorgange

---

[1]) JB. f. 1868, 137. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 127 bis 147. — [3]) JB. f. 1882, 520; f. 1883, 15, 18; f. 1884, 20; f. 1885, 11; f. 1887, 40. — [4]) JB. f. 1883, 18.

ein basischer Körper entsteht (Reduction von Säure zu Oxyd), sondern auch Vorgänge von Säuren mit indifferenten Stoffen (Jodwasserstoff gegen Wasserstoffhyperoxyd), wie solche zwischen Säuren allein (Jodwasserstoff gegen Bromsäure), überhaupt Vorgänge, bei denen von einer „prädisponirenden" Verwandtschaft[1] oder einer ähnlichen „vorgreifenden" Thätigkeit des Agenses nicht gesprochen werden kann, werden in analoger Weise davon betroffen. Diesbezüglich studirte Er zunächst die Reaction von *Bromsäure* gegen *Jodwasserstoff*, $HBrO_3 + 6HJ = HBr + 3H_2O + 6J$, und zwar ohne resp. mit Zusatz von Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Arsensäure, Phosphorsäure, unterphosphorige Säure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Unterschwefelsäure und Bromwasserstoffsäure. Die Reaction wurde in sehr verdünnter ($^1/_{100}$-normaler) Lösung vorgenommen, und zwar operirte Er allgemein derart, dafs Er zu jedem Versuche 87 ccm Wasser, welche in einer Flasche mit Glasstopfen auf 25° vorgewärmt waren, 1 ccm von Bromsäurelösung, welche 1 Gramm-Mol. in 6 Litern enthielt, danach 1 ccm Jodwasserstofflösung (enthaltend 1 Gramm-Mol. in 1 Liter) hinzubrachte und endlich 1 ccm der auf ihre Wirkung zu prüfenden Säure. Aus dem Gesammtvolum (90 ccm) wurden nach passenden Zeiten je 100 ccm herauspipettirt und mit $^1/_{100}$-normalem Thiosulfat titrirt. Zur Prüfung der (im Original durch eine Reihe von Tabellen angegebenen) Versuchsresultate wurde das Differential resp. das Integral der den Vorgang darstellenden Gleichung $dx/dt = C(a-x)^2$ resp. $1/(a-x) - 1/a = Ct$ geprüft, in welcher C (Geschwindigkeitscoëfficient) eine Constante vorstellt. Es erwies sich nun C als nicht constant, vielmehr ergab es sich, dafs der Geschwindigkeitscoëfficient während der Reaction stark abnahm. Da nun bei Aufstellung obiger Formel von Nebenreactionen abgesehen war, so zeigte mithin die Nichterfüllung dieser Bedingungen, dafs in der That Nebenwirkungen bei dem in Rede stehenden Procefs vorkommen mufsten. Die Richtigkeit dieser

[1]) Vgl. JB. f. 1883, 18 ff.

Voraussetzung wurde dem entsprechend auch constatirt, und zwar durch die Wechselwirkung zwischen dem ausgeschiedenen *Jod* und dem *Jodwasserstoff* der Reactionsmassen, wie besonders hierzu angestellte Versuche lehrten, in welchen Jod von vornherein den Stoffen hinzugefügt wurde. Ein Zusatz von Jod verzögert die Reaction; sie wächst mit steigender Menge desselben, ohne jedoch damit proportional zu sein. Da im Uebrigen die Störung durch das ausgeschiedene Jod in allen Fällen die gleiche ist, so werden die Zeiten, die zur Erreichung irgend eines bestimmten Zersetzungsstadiums erforderlich sind, in einem constanten Verhältnifs zu einander stehen, und zwar solchem, welche den reciproken Werthen der entsprechenden relativen Geschwindigkeiten gleich sind. Es müfste demzufolge folgende Gleichung den wirklichen Reactionsverlauf darstellen: $dx/dt = Cf(x)$ resp. $Ct = \varphi(x)$. Hat x den gleichen Werth in einer Reihe vergleichbarer Versuche, so mufs auch $\varphi(x)$ eine Constante vorstellen; mithin $C_1 t_1 = C_2 t_2 = C_3 t_3$ u. s. w. oder $C_1 : C_2 : C_3 \ldots = 1/t_1 : 1/t_2 : 1/t_3$ u. s. w. sein. Nach dieser Voraussetzung müfsten nun für verschiedene Werthe von x die zugehörigen, berechneten Quotienten $1/t$ sich proportional erweisen. Es ergab sich nun zwar anfangs der (unten tabellarisch verzeichneten) Rechnung zufolge, dafs sich die genannten Säuren hiernach in Gruppen ordneten, indefs fand Er den Grund hierfür in der Thatsache, dafs gegen Ende der Reaction (wo aus den Flaschen der gröfsere Theil der Flüssigkeit durch die Probeentnahme bereits entfernt ist) der Luftraum der Flaschen durch Joddampf verdrängt wird, weshalb Jod sich den gemessenen Jodmengen entzieht. Der so entstehende Fehler ist besonders grofs bei langsam verlaufenden Einwirkungen, bei beschleunigter Reaction wird er, da die Diffusionskraft des Jods gering ist, sehr wenig sichtbar. — Die Daten der Rechnung für x (Mittelwerthe an verbrauchtem $^1/_{100}$-normalem Thiosulfat) = 500, für $1/t \,.\, 1000$ sind in folgender Tabelle verzeichnet; als „Beschleunigung“ sind die Unterschiede der Werthe $1/t \,.\, 1000$ gegen den ersten und endlich ist die hieraus berechnete Beschleunigung für HCl = 100 eingetragen:

Beschleuniger	Reactionszeit t für $x = 100$	$1/t \cdot 1000$	Beschleunigung	
			1) relativ	2) HCl = 100
(Kein Zusatz)	164	6,10	—	—
Propionsäure	159	6,29	0,19	0,9
Essigsäure	157	6,37	0,27	1,3
Ameisensäure	151	6,62	0,52	2,5
Milchsäure	145	7,90	1,80	8,5
Arsensäure	79,1	12,64	6,54	30,8
Phosphorsäure	72,5	13,80	7,70	36,3
Unterphosphorige Säure . .	60,8	16,45	10,35	48,8
Schwefelsäure	48,0	20,83	14,73	69,4
Salzsäure	36,6	27,32	21,22	100
Salpetersäure	37,1	26,96	20,86	98,3
Chlorsäure	36,6	27,32	21,22	100
Ueberchlorsäure	38,2	26,18	20,08	94,4
Unterschwefelsäure	40,0	25,00	18,90	99,0
Bromwasserstoffsäure . . .	33,8	29,59	23,49	111

Im Allgemeinen lehnen sich die erhaltenen Werthe für die Geschwindigkeitscoëfficienten an diejenigen der früher [1]) bestimmten Affinitätscoëfficienten an, obwohl sich einige Abweichungen zeigen, z. B. bei Ameisensäure gegenüber Milchsäure, welche letztere ihrem wahren Verhalten entgegen stärker erscheint. Dies erklärt sich indeſs durch die Thatsache, daſs Ameisensäure ein Reductionsmittel für Bromsäure ist und ähnlich dürften andere Abweichungen zu erklären sein. — Auch die *elektrischen Leitfähigkeiten* sind für die genannten Säuren den Geschwindigkeitscoëfficienten analog, folgender Tabelle gemäſs, in welcher die Zahlen für die (molekulare?) Verdünnung zu 32 Litern berechnet sind, reducirt auf HCl = 100.

Säuren	HCl,	HBr,	HNO_3,	$HClO_3$,	$HClO_4$,	$H_2S_2O_6$,	H_2SO_4
Beschleunigung .	100	111!	98	100	94	89!	69,4
Leitfähigkeit . .	100	101	99	98	101	98	74

---

[1]) JB. f. 1883, 18 und 22.

Säuren	H_3PO_2,	H_3PO_4,	H_3AsO_4,	$C_3H_6O_3$,	CH_2O_2,	$C_2H_4O_2$,	$C_3H_6O_2$
Beschleunigung	48,8!	36,3	30,8	8,5	2,5!	1,3	0,9
Leitfähigkeit	72	40	—	7,4	7,7	2,4	2,0

Man erkennt auch hier eine durchaus gute Uebereinstimmung mit Ausnahme der durch ein Ausrufungszeichen (!) gekennzeichneten Zahlen, bei welchen betreffenden Säuren Nebenreactionen stattfinden. — Aehnliche Daten für die Geschwindigkeitscoëfficienten erhält man bei Realisirung der Gleichung zwischen *Chromsäure* und *Jodwasserstoff*: $2 CrO_3 + 6 HJ = 2 Cr(OH)_3 + 3 J_2$. Hierfür wurden in 90 ccm Wasser die durch die Formel $HJ + \frac{1}{3} CrO_3$ ausgedrückten Mengen (in Milligramm-Molekeln) gelöst und sodann die frei werdenden Jodmengen gemessen. In folgender Tabelle ist die Reactionsdauer (t) für $x = 450$ angegeben; die Temperatur des Versuches betrug 25°.

Beschleuniger	Reactionszeit t für $x = 450$	$1/t \cdot 1000$	Beschleunigung 1) relativ	Beschleunigung 2) HCl = 100
(Kein Zusatz)	1550	0,645	—	—
Essigsäure	1500	0,667	0,22	8
Schwefelsäure	451	2,217	1,572	61
Ueberchlorsäure	327	3,058	2,413	94
Chlorsäure	324	3,087	2,442	95
Bromwasserstoff	309	3,236	2,591	101
Salpetersäure	324	3,087	2,442	95
Salzsäure	312	3,205	2,560	100

Die Oxydation wird also auch in diesem Procefs durch freie Säuren proportional deren Affinitätscoëfficienten beschleunigt. — Die freie *Chromsäure* wirkt übrigens auf den oben erörterten Procefs zwischen *Bromsäure* und *Jodwasserstoff* derart beschleunigend ein, dafs 0,01 Aeq. CrO_3 die Reactionsgeschwindigkeit gegenüber derjenigen ohne Zusatz reichlich verdoppelt; in diesem Falle enthält dann jedes Cubikcentimeter der Flüssigkeit nicht mehr als 0,000005 g Chromsäure. Im Uebrigen zeigte es sich, dafs die letztere während der Reaction durchaus nicht ver-

ändert wurde, mithin die Wirkung der Chromsäure als eine reine „Contactwirkung" aufgefafst werden mufs. Für $x = 500$, zu welchem der zugehörige Werth $1/t.1000 = 6{,}10$ nach Obigem war, betrug die relative Beschleunigung bei $\frac{1}{2} CrO_3 = 794$, bei $\frac{1}{20} CrO_3 = 77{,}2$ und bei $1/_{200} CrO_3 = 7{,}32$, also merklich proportional der zugesetzten Chromsäuremenge. Dafs die Chromsäure im Uebrigen nicht durch abwechselnde Oxydation und Reduction ihre Wirkung ausübte, bewies aufser Anderem auch ein umgekehrter Versuch mit *Chromsulfat*, welcher so gut wie keinen Einflufs auf die Reaction besafs. — Ferner wurden *Eisensalze* auf die Beeinflussung des in Rede stehenden Processes untersucht und zwar wie bei den ersteren Versuchen hierfür je 87 ccm Wasser mit 1 ccm $\frac{1}{6}$-normaler Bromsäure, 1 ccm normalen Jodwasserstoffs und 1 ccm der betreffenden Salzlösungen zusammengebracht. Die letzteren waren äquivalent-normal, enthielten also resp. $\frac{1}{2} FeCl_2$, $\frac{1}{6} Fe_2Cl_6$ u. s. w. im Liter. Aus den im Original tabellarisch zusammengestellten Daten mit Eisenvitriol, Eisenchlorür, Eisenbromür und -jodür, die hier nicht mitgetheilt werden können, ergab es sich zunächst, dafs die Eisensalze sämmtlich beschleunigend, aber quantitativ verschieden wirken. Am stärksten wirkt das Chlorür, dann folgt das Sulfat, sodann das Bromür und endlich das Jodür; wobei indefs zu bemerken ist, dafs das letztere in seiner Wirkung gemessen werden mufs an der Reaction von Bromsäure mit Jodwasserstoff bei Gegenwart eines indifferenten Jodürs (Jodkalium). Es zeigte sich dann, dafs die Beschleunigung durch Eisenchlorür das $13\frac{1}{2}$fache, diejenige durch Eisensulfat das 12 fache des gewöhnlichen Reactionsganges beträgt; dabei erscheint es interessant, dafs diese Zahlen nicht nur in umgekehrter Reihenfolge der Molekulargewichte gehen, sondern ziemlich angenähert diesen umgekehrt proportional sind. Es sind nämlich die Producte aus Molekulargewicht und den resp. Beschleunigungen: für *Eisenchlorür* $127 \times 13{,}5 = 1715$; *schwefelsaures Eisenoxydul* $152 \times 12{,}0 = 1820$; *Eisenbromür* $216 \times 9{,}3 = 2009$; *Eisenjodür* $310 \times 6{,}45 = 2000$. — Ferrisalze wirken in ähnlicher Weise wie Ferrosalze, doch wird der Vorgang in diesem Falle complicirter, weil erstere den Jodwasser-

stoff zunächst oxydiren und das entstandene Ferrosalz nunmehr als Beschleuniger auftritt. Als allgemeines Resultat ergab sich, dafs *Eisenchlorid* nur wenig mehr als Eisenchlorür beschleunigt, während *Eisenbromid* beide in der Wirkung übertrifft, anscheinend deshalb, weil letzteres ein kräftigeres Oxydationsmittel ist als das Chlorid. — Endlich wurden auf ihre Wirkung gegen *Bromsäure* + *Jodwasserstoff* noch folgende *Salze* (*Chloride*) untersucht: Chlorkalium, -natrium, -ammonium, -magnesium, -strontium und -zink, Nickel-, Kobalt- und Manganchlorür, Kupfer- und Cadmiumchlorid; sowie die *Bromide*: Zinkbromid, Manganbromür, Kupfer- und Cadmiumbromid. Von diesen Salzen wirkten die ersteren, selbst Manganchlorür, nicht beschleunigend; im Gegentheil verzögerten sie, mit Ausnahme des Mangansalzes, ein wenig die Reaction; *Kupferchlorid* wirkt sodann deutlich beschleunigend, während *Chlorcadmium* eine beträchtliche Verzögerung hervorruft. Letztere Thatsache ist vielleicht dadurch erklärlich, dafs [thermochemischen Untersuchungen [1]) zufolge] Jodwasserstoff das Chlorcadmium weit vollständiger als andere Chloride zersetzt, wodurch sich ein gröfserer Antheil des Salzes der Reaction entzieht. Aehnliche Ergebnisse lieferten die genannten Bromide, von welchen *Manganbromür* etwas, *Kupferbromid* stärker beschleunigt und *Cadmiumbromid* stark verzögert.

W. Meyerhoffer [2]) hat nach dem Vorgange von Ostwald [3]) die Reaction von *Bromsäure* gegen *Jodwasserstoff*, $HBrO_3 + 6HJ = HBr + 3H_2O + 6J$, auf eine *beschleunigende* resp. *verzögernde Wirkung* durch indifferente Salze untersucht. Die Messungen geschahen derart, dafs in eine vorgewärmte Flasche, welche 98 ccm Wasser enthielt, je 1 ccm einer normalen Jodwasserstofflösung und 1 ccm einer sechstel-normalen Bromsäurelösung mittelst einer Pipette gebracht wurde und bei einer constanten, durch einen Thermostat bewirkten Temperatur in bestimmten Zeitintervallen der Jodgehalt der Flüssigkeit durch Thiosulfat zur Bestimmung kam. Um den nach dem Heraus-

---

[1]) Thomson, Thermochemische Untersuchungen 3, 278. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 585. — [3]) Dieser JB., S. 45 ff.

nehmen der Probe entstehenden Hohlraum (in welchen das Jod verdampft und der somit die Veranlassung fehlerhafter Resultate ist) auszufüllen, wurden einerseits sofort nach der Probeentnahme eine genügende Menge vorgewärmter Glasperlen eingebracht, oder andererseits wurde die gesammte Flüssigkeit gleich nach der Mischung auf kleine, mit Glasstöpsel versehene Fläschchen vertheilt. Als Resultat ergab sich nun zunächst, dafs der Reactionsverlauf nicht im Sinne der üblichen Gleichung $dx/dt = C(A - x)^2$ verläuft, da C sich nicht, der Voraussetzung gemäfs, als eine Constante erwies (A = der ursprünglichen Menge der beiden, in äquivalenten Mengen vorhandenen Substanzen, x = der zur Zeit t verbrauchten Menge), vielmehr eine erhebliche Verzögerung der Reaction allmählich eintrat. Ausgehend von der Hypothese, dafs die verzögernde Wirkung des Jodes in dem Sinne vor sich gehe, wonach sie direct proportional seiner Menge sei, wurde dieselbe durch die Differentialgleichung $dx/dt = [C(A - x^2)]/x$ geprüft, in welcher die Zeichen die obige Bedeutung haben. Die Gleichung giebt bei der Integration, und zwar die Constante für x und $t = 0 : x/(A - x) - l\,A/(A - x) = Ct$. Es ergab sich nunmehr durch den Versuch, dafs die Gröfse $C = [x/(A - x) - lA/(A - x)]1/t$ für das Zeitintervall von 36,3′ (nach Verlauf welcher der erste Werth genommen wurde) bis 439′ annähernd die gleiche war (= 0,00100), mit Ausnahme des ersteren Werthes (= 0,00131); und zwar kamen in Anwendung 1 ccm normalen Jodwasserstoffs mit 1 ccm sechstel-normaler Bromsäure, zu 100 ccm verdünnt, bei der Temperatur 25,5°. Dafs der erste Werth zu hoch liegt, rührt offenbar her von der zu der Zeit, wo die Messungen begannen, bereits vorhandenen Menge freien Jodes, die sich sodann derjenigen des neu entstehenden hinzuaddirt. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung zeigte sich auch an einer entsprechenden Differentialgleichung: $dx/dt = [C(A - x)^2]/(x + m)$, worin m die Menge des am Anfange vorhandenen Jodes bedeutet. Das Integral derselben lautet $\int \frac{x\,dx}{(A-x)^2} + m \int \frac{dx}{(A-x)^2} = \int C dt$, woraus sich ergiebt: $x/(A - x) + l(A - x) + m/(A - x) = Ct + Const.$ Setzt man x und $t = 0$, $Const = l\,A + m/A$ und Ct

$= x/(A-x) - lA/(A-x) + m/(A-x) - m/A$, so ergiebt sich $x(A-x)[(A+m)/A] - lA/(A-x) = Ct$, welcher Ausdruck von dem obigen sich nur durch einen constanten Factor unterscheidet. Hiermit berechnet, ergab sich die Gröfse C in ihrem Mittelwerthe der obigen fast gleich, nämlich $= 0{,}00101$, für die Zeiten zwischen 32 und 403', allerdings auch wieder mit Ausnahme des ersten Werthes ($= 0{,}00122$). Auch für die Werthe der folgenden Tabelle, welche die Ostwald'schen Versuche (l. c.) repräsentiren, ist die Constante C nach obigem (letzterem) Ausdrucke berechnet; in der ersten Columne derselben sind die Namen der beschleunigend wirkenden Säuren (nach Ostwald) angegeben.

Reaction: $HBrO_3 + 6HJ = HBr + 3H_2O + 6J$; ohne Zusatz: $C = 0{,}00147$.

Zusätze	C (Mittel)	$\frac{C \text{ Säure} - C \text{ ohne Zusatz}}{C \text{ ohne Zusatz}}$ a) Meyerhoffer	b) Ostwald
Essigsäure	0,00253	1,2	1,3
Arsensäure	297	30	30,8
Phosphorsäure	323	35	36,3
Schwefelsäure	496	69,9	69,4
Ueberchlorsäure	629	96	94
Salzsäure	647	100	100
Salpetersäure	655	101,6	98
Chlorsäure	662	103	100
Bromwasserstoffsäure	726	116	111

Aufser dem beschleunigenden Einflufs dieser Säuren wurde auch derjenige, ebenfalls schon von Ostwald (l. c.) berücksichtigte, von Eisensalzen, und zwar *Eisenchlorid* und *-bromid*, studirt; zu dem Ende aber zunächst die Einwirkung dieser Körper auf reinen *Jodwasserstoff*. In folgender, das Ergebnifs mittheilenden Tabelle bedeutet A diejenige Menge (in Cubikcentimetern) Thiosulfatlösung, welche im Falle vollständiger Umsetzung der Componenten durch das ausgetretene Jod verbraucht worden wäre.

$A = 16$; Temp. $= 25{,}5^0$.

$1\,HJ + 1\,FeCl_3 = 100$		$1\,HJ + 1\,FeBr_3 = 100$	
t	x	t	x
2,75	4,84	3,75	5,64
21	7,84	21	8,44
38	8,54	38	9,19
63	9,22	52,3	9,54
184,8	10,23	229,5	10,81
270	10,56		
443	10,44		

Hieraus ergiebt sich zunächst die Thatsache, dafs anfangs sich rasch eine beträchtliche Menge Jod abspaltet, die nach verhältnifsmäfsig kurzer Zeit schon sich asymptotisch einem Grenzwerth nähert. Dafs der letztere Werth von x für $FeCl_3$ geringer als der vorletztere ist, erklärt sich durch die Verdampfung von Jod in der halbleeren Flasche. Ferner ergiebt sich, dafs der Gleichgewichtszustand beim Eisenbromid höher liegt als beim -chlorid und dafs auch mit jenem die Reaction geschwinder von statten geht. Ganz analoge Resultate wurden beim Zusammenbringen der Componenten in dem Verhältnifs $FeCl_3/6 + HJ = 100$ resp. $FeBr_3/3 + HJ = 100$ bei gleicher Reactionstemperatur und gleichem Werth von A erhalten; der Gleichgewichtszustand trat im ersteren Falle nach Verlauf von 85,5, im zweiten nach 239 Minuten ein. Wurde die Menge des Jodwasserstoffs vermehrt, so veranlafste dies allgemein eine Vermehrung der Reactionsgeschwindigkeit, hervorgerufen durch die Wegnahme des verzögernd wirkenden Jodes mittelst Jodwasserstoff. So wurde, während für $FeCl_3/3 + HJ = 100$ der Gleichgewichtszustand nach 270 Minuten erreicht war, ein solcher für $FeCl_3/3 + 2\,HJ$ schon in 84 Minuten hervorgerufen. Es bildet sich also, wie aus diesen Daten hervorgeht, mit grofser Geschwindigkeit durch Einwirkung von *Jodwasserstoff* auf *Eisenoxydsalze* eine beträchtliche Menge von Eisenoxydulverbindungen. — Bei Gegenwart von Bromsäure neben Jodwasserstoff wäre also das Eisenoxyd-

salz ein *Sauerstoffüberträger* und man würde bei einem solchen Processe drei Phasen zu unterscheiden haben: 1) Wirkung der Oxydsalze auf Bromwasserstoff: Reduction der ersteren; 2) Regenerirung der Oxydsalze durch die Bromsäure; 3) Wirkung der Bromsäure auf Jodwasserstoff: Jodabscheidung.

O. Burchard[1]) machte die Reaction zwischen *Jodwasserstoff* und Halogensäuren, zunächst mit *Jodsäure*, zum Gegenstande einer eingehenden theoretischen Prüfung. Um nach verschiedenen, bestimmten Zeitintervallen den Zustand des Säuregemisches untersuchen zu können, mufste die Reaction durch ein passendes Mittel plötzlich unterbrochen werden. Hierzu wurde saures kohlensaures Natrium benutzt, welches vorher in concentrirter Lösung so lange mit Kohlensäure zusammenkam, bis eine Probe sich frei von neutralem Carbonat erwies (mittelst Phenolphtaleïn); da indefs ein Ueberschufs dieses Salzes nach Topf[2]) die Resultate der Titration des ausgeschiedenen Jodes mittelst Thiosulfat erheblich beeinträchtigt (nach Burchard werden bei Gegenwart von 10 ccm einer mäfsig concentrirten *Monokaliumcarbonat*lösung von 5 ccm $^1/_{10}$-*Jod*lösung nur 73 Proc. der wirklich vorhandenen Menge durch *Thiosulfat* angezeigt), so wurde statt des Thiosulfats mit *saurem Natriumsulfit* (in $^1/_{100}$-normaler Lösung) titrirt, welches auch bei Gegenwart des sauren Carbonats (sowie von Schwefelsäure) nach der Gleichung $NaHSO_3 + H_2O + J_2 = NaHSO_4 + 2HJ$ reagirte. Um aus einem möglichst kleinen Gefäfse auszugiefsen, wurde bei Ausführung der Versuche die Jodsäure (das geringere Volum) in die Jodwasserstoffsäure gegossen, zumal es sich für die Reaction als gleichgültig erwies, ob in dieser Art oder umgekehrt verfahren wurde. Um völlig ausgiefsen zu können, war das die Jodsäure enthaltende Becherglas innen mit Paraffin überzogen; die Reaction geschah aufserdem in einem ziemlich weiten Glase, damit dieselbe möglichst plötzlich erfolgte. Bei allen Versuchen wurde die Temperatur (welche den Procefs wesentlich beeinflufst) constant auf 20° erhalten und

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 796 bis 839. — [2]) JB. f. 1887: analytische Chemie.

ferner die Zeit nach Secunden bemessen. Aus den derart gewonnenen einzelnen (im Original tabellarisch verzeichneten) Versuchsdaten geht hervor, dafs, während z. B. bei einer Concentration von $C_{HJ} = 0{,}8333$ (d. h. 0,8333 mg-Mol. Jodwasserstoff in 1 Liter) und $C_{HJO_3} = 0{,}1666$ (also 0,1666 mg-Mol. Jodsäure in 1 Liter) nach 30 Minuten 1,76 Aeq. Jod abgeschieden waren, bei einer nur etwas gröfseren ($C_{HJ} = 1{,}042$; $C_{HJO_3} = 0{,}2083$) bereits in 20 Minuten 1,88 Aeq. Jod nachzuweisen waren, allgemein also bei steigender Concentration (bis $C_{HJ} = 4{,}1666$ und $C_{HJO_3} = 0{,}8333$) in gleichen Zeiten eine steigende Menge Jod zur Abscheidung kam. Ein Ueberschufs sowohl von Jodwasserstoff als auch von Jodsäure (zu resp. 2, 4, 5, 6 und 10 Aeq.) bewirkte eine ziemlich gleichmäfsige, bedeutende Beschleunigung der Reaction, und zwar wiederum derart, dafs die concentrirtesten Lösungen am stärksten und raschesten auf einander einwirkten. Endlich wurde auch noch untersucht, welchen Einflufs ein Zusatz von a) Bromwasserstoffsäure, b) Salpetersäure, c) Chlorwasserstoffsäure und d) Schwefelsäure ausübe; Salpetersäure anzuwenden, war gestattet, weil bei der grofsen, für dieselbe angewendeten Verdünnung eine Oxydation der Jodwasserstoffsäure durch sie nicht eintreten konnte. Aus diesen Versuchen ergab sich ebenfalls eine beschleunigende Wirkung genannter Säuren auf den in Rede stehenden Procefs, welche indefs derjenigen, die durch Jodwasserstoff resp. Jodsäure bewirkt wurde, nicht gleichkam. — Nach den sodann mit *Jodwasserstoffsäure* und *Bromsäure* (s. Meyerhoffer und Ostwald, oben S. 45 ff., 51 ff.) sowie mit Jodwasserstoff und *Chlorsäure* angestellten Untersuchungen ergaben sich folgende allgemeine Resultate: Die *Zeitdauer* betreffend, so zeigte sich zunächst, dafs die Reaction von Jodwasserstoff mit *Jodsäure* eine ganz erheblich gröfsere Geschwindigkeit zeigte, als diejenige mit Brom- resp. Chlorsäure. Während beispielsweise mit Jodsäure in $^1/_{500}$-normalen Lösungen aus Jodwasserstoff 5,5 Aeq. Jod bereits nach einer Stunde abgeschieden wurden, so fällte Bromsäure trotz einer zehnfachen Concentration 3,7 Aeq. Jod erst nach 18 Stunden und eine wiederum zehnfach concentrirte Chlorsäure nach 18 Tagen noch

nicht 0,2 Aeq. Jod; ein um so auffallenderes Resultat, als die Beständigkeit der drei oxydirenden Säuren unter anderen Umständen gerade in dem umgekehrten Verhältnisse steht. Für Jod- und Bromsäure insbesondere ergab sich, dafs sie zwar sehr bald (etwa nach 30 Minuten) einen grofsen Theil (über die Hälfte des angewendeten Jodwasserstoffs) des fällbaren Jodes zur Abscheidung brachten, dafs aber das Ende der Reaction erst nach vier Wochen eintrat, wenn z. B. mit $^1/_{500}$ - Normallösungen von Jodwasserstoff und Jodsäure gearbeitet wurde. Fügt man solchen Lösungen jedoch nur wenig einer fremden Mineralsäure (z. B. Chlorwasserstoffsäure) oder auch einen der Componenten im Ueberschufs hinzu, so wird die Reaction sehr beschleunigt und auch bald zu Ende geführt. — Der Arbeit sind noch einige theoretische Erörterungen resp. Entwickelungen beigegeben, auf welche indefs nicht näher eingegangen werden kann.

Die Arbeiten von J. Spohr[1]) über den Einflufs von *Neutralsalzen bei chemischen Reactionen* (Inversion des *Rohrzuckers*) hat Derselbe[2]) nunmehr unter diesem Titel verallgemeinert. Er brachte zunächst eine theoretische, mittelst Differentialableitungen formulirte Begründung Seiner früheren Sätze, welche hier füglich übergangen werden kann, sodann untersuchte Er die Wirkung mehrerer, in fester Form angewendeter Salze aus verschiedenen Gruppen auf die Inversion des Rohrzuckers mit Salzsäure und verglich diejenige der Kalisalze mit den Verseifungsgeschwindigkeitsconstanten ihrer Base[3]). Die ersteren bezüglichen Daten sind in folgender Tabelle enthalten; die benutzte Chlorwasserstoffsäure war $^1/_4$-normal.

---

1) JB. f. 1885, 1748; f. 1886, 1775. — 2) Zeitschr. phys. Chem. 2, 194 bis 217. — 3) Reicher, JB. f. 1885, 1312.

Rohrzucker: Inversionsconstante für $^1/_4$-normale HCl = 8,26.

Inversions-constante für:	Säure $^1/_4$-normal; Salz $^1/_4$-normal		Säure $^1/_4$-normal; Salz $^1/_1$-normal		
	gefund.	berechn.	gefund.	berechn.	procentische Zunahme gegen Säure allein
HCl + LiCl	9,05	9,16	11,95	11,84	43,4
HCl + NaCl	9,24	9,13	11,64	11,75	42,2
HCl + KCl	8,96	9,01	11,31	11,26	36,3
HCl + $CaCl_2$	9,10	9,09	11,58	11,58	40,3
HCl + $SrCl_2$	8,95	9,00	11,26	11,21	35,8
HCl + $BaCl_2$	8,81	8,87	10,77	10,71	29,7
HCl + $MgCl_2$	9,15	8,13	11,71	11,71	42,0
HCl + $CdCl_2$	8,89	8,89	10,77	10,77	30,4
HCl + $HgCl_2$	8,80	8,70	9,94	10,04	21,5
HCl + $MnCl_2$	9,15	9,22	12,17	12,10	46,5

Die unter „berechnet“ stehenden Zahlen werden derart gewonnen, dafs man die Zunahme der Constanten bei Zusatz von $^1/_4$-normaler und $^1/_1$-normaler Salzmenge summirt und, nach supponirter Proportionalität, vom Einflufs der $^5/_4$-normalen auf die $^1/_4$- + $^1/_1$-normale Salzmenge zurückrechnet. Es erscheint durch die vorliegenden Resultate also die frühere Schlufsfolge bestätigt, wonach bei gleich bleibender Concentration der Säure der Zuwachs der Inversionsconstanten proportional der Menge des Neutralsalzes ist. — Für die Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von *Essigsäure-Aethyläther* durch Kali (Reicher l. c.) brachte Er sodann die Kalilauge in einen besonderen *Apparat*, bestehend aus einer mit einem Natronkalk-Rohr versehenen Flasche, aus welcher durch eine Hebevorrichtung die kohlensäurefreie Lauge direct in die zu benutzende Pipette eingelassen werden konnte. Die betreffenden, mit 4-, 2-, und $^1/_2$-normaler Salzmenge (in fester Form zugesetzt) erhaltenen Zahlen sind in folgender Tabelle vereinigt, in welcher k die Ge-

ligkeitsconstante der Verseifung (mit KOH in 25 Litern ' war $k = 6{,}510$) und p die procentuale Aenderung der- beim Salzzusatz bedeutet.

wendetes Salz	$^4/_1$-normal		$^2/_1$-normal		$^1/_1$-normal		$^1/_2$-normal	
	k_4	p_4	k_3	p_3	k_2	p_2	k_1	p_1
		Proc.		Proc.		Proc.		Proc.
m	4,688	— 28,0	5,307	— 18,5	5,673	— 12,9	5,913	— 9,2
m	—	—	4,550	— 30,1	5,292	— 18,7	5,665	— 13,0
. . . . . .	3,267	— 49,8	4,155	— 36,2	4,898	— 24,8	5,505	— 15,4
ures Kalium	—	—	5,978	— 23,5	5,356	— 17,7	5,666	— 13,0
's Kalium . .	—	—	—	—	—	—	5,823	— 10,5
ures Kalium	·	—	—	—	7,159	+ 10,0	6,903	+ 6,0
; Kalium . .	—	—	7,136	+ 9,6	6,790	+ 4,3	6,636	+ 1,9

hier macht sich also ein Einflufs des Salzzusatzes, aber in kehrter Weise wie bei der Inversion geltend, denn je gröfser letztere ist, um so mehr wird die Verseifungsgeschwindigkeit gedrückt; besonders wurde noch nachgewiesen, dafs das Salz erdünnungsmittel nicht oder nicht nennenswerth zu wirken g. Denn wenn eine Kalilauge selbst auf das 100 fache ver- wurde, so war eine Abnahme der Verseifungsconstante um 4 Proc. zu bemerken, welche gegenüber den obigen n (bis — 49,8 Proc.) nicht ins Gewicht fällt. Ebensowenig e für obige Inversionsvorgänge die Loewenthal-Lenfsen'-) Erklärung genügen, wonach die Wirkung der Salze auf version von Rohrzuckerlösungen in deren wasserentziehenden zu suchen wäre, da, besonderen Versuchen nach, Zusätze ischer, in ähnlicher Weise wasserentziehender Stoffe (Methyl-, lalkohol, Glycol, Glycerin) in keiner Weise analog wirkten. ehr ist Spohr der Meinung, dafs die Salze mit den in ion gesetzten Stoffen selbst in Wechselbeziehung treten nacht Er demzufolge nachstehende Annahmen: die Mole- einer starken Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, sind

JB. f. 1863, 120 ff.

dissociationsfähig; sie werden daher bei Gegenwart eines analogen Neutralsalzes und Wassers freies Hydroxyl neben Wasserstoff auftreten lassen, wenn diese letzteren eine Substanz vorfinden, mit welcher sie sich umzusetzen vermögen, eine Substanz von leichter Zersetzbarkeit, wie z. B. Saccharose es ist. Es würde dann eine Gleichung folgender Art realisirt werden (im Sinne einer prädisponirenden Verwandtschaft): I. $HOH + KCl + ClH = HO + HCl + KCl + H$ und II. $C_6H_{11}O_5\text{–}O\text{–}C_6H_{11}O_5 + H + HO = C_6H_{11}O_5-O-H + C_6H_{11}O_5-OH$. Umgekehrt würden die schwachen Säuren, z. B. Essigsäure, statt ihre einzelnen Bestandtheile (durch Dissociation) zur Geltung zu bringen, vielmehr suchen, mit einem hinzugefügten neutralen Salz sich zu einem sauren Salze zu vereinigen; woraus sich dann die früher [1]) gefundenen Thatsachen leicht erklären lieſsen, daſs einerseits das Neutralsalz bei Gegenwart starker Säuren fördernd, bei Gegenwart schwacher Säuren hemmend (durch das entstandene wirkungslose saure Salz) auf die Inversion einwirkt. Im letzteren Sinne, also hemmend, würden mithin auch die Salze bei Gegenwart mehrbasischer Säuren wirken, gleichfalls durch Bildung saurer Salze. — Der Vorgang bei der Verseifung der *Ester* wäre umgekehrt dadurch zu erklären, daſs er eine einfache chemische Umsetzung repräsentirt; das hinzukommende Neutralsalz kann lediglich verzögernd und zwar deshalb wirken, weil 1) durch die Gegenwart des Salzes die Häufigkeit der Zusammenstöſse zwischen Ester und Alkali vermindert wird und 2), wie oben gesagt, eine chemische Wechselwirkung zwischen dem Alkali und dem hinzugefügten Alkalisalz stattfindet, welche natürlich je nach der Beständigkeit des letzteren sehr verschieden sein muſs. — Endlich verbreitete Er sich über den Einfluſs der *Temperatur* einerseits auf die *Rohrzuckerinversion*, andererseits auf den *Verseifungsvorgang*, wobei Er erkannte, daſs bei denjenigen (schwachen) Säuren, für welche eine verzögernd invertirende Wirkung durch die Gegenwart von Neutralsalz hervorgerufen wird, diese Wirkung mit steigender Temperatur wächst. Es ist daher, obigen Be

[1]) JB. f. 1885, 1748.

trachtungen gemäfs, anzunehmen, dafs die Bildung *saurer Salze* bei höherer Temperatur mehr begünstigt wird, als der durch Lockerung von Bindungen herbeigeführte Zerfall in Säure und Salz. Umgekehrt sinkt bei der Esterverseifung mit der Temperaturerhöhung der schwächende Einflufs der Neutralsalze, und zwar, weil hier lediglich die Wirkung der Temperatur als lockernd auf die Molekularanziehungen zwischen Lauge und Laugensalz angenommen werden kann. — Ueber den Einflufs der Concentration der Säure bei der Inversion, des Kalis bei der Verseifung ist noch zu constatiren, dafs die Wirkung des Neutralsalzes mit steigender Concentration der Säure resp. des Alkalis abnimmt.

Die Abhandlung von F. Selmons [1]) über die Zeitdauer der Reaction zwischen *Ueberjodsäure* und *Schwefligsäure* ist auch in der unten bezeichneten Quelle [2]) zu finden.

P. Sabatier [3]) untersuchte die Geschwindigkeit der Umwandlung von *Metaphosphorsäure* in *Orthophosphorsäure*, und zwar mit Hülfe dreier Indicatoren: *Methylorange* (*Orange* 3) [4]), *Phenolphtaleïn* [5]) und Poirrier'sches *Blau* (*Blau* $C_4 B$) [6]). Von diesen kann das Methylorange nur die starke Säure anzeigen, Phenolphtaleïn ist jedoch schon empfindsamer gegen Säuren, während Poirrier's Blau sehr empfindlich gegen dieselben sich erweist. Falls demnach die Bildung der Orthosäure beginnt, so wird das Phenolphtaleïn anfangen zu reagiren, und sollte dazu noch anfangs diejenige der Pyrophosphorsäure (als schwache, sehr rasch in die Orthosäure übergehende Verbindung) kommen, so würde dieselbe durch das Poirrier'sche Blau angezeigt werden können. Pyrophosphorsäure scheint indefs nicht gebildet zu werden; der Anfangstitre der Metaphosphorsäure gegenüber Methylorange kann daher als unveränderlich $= h$ betrachtet werden. Der Titre gegenüber Phenolphtaleïn ($= \varphi$) wächst jedoch in dem Mafse, als sich Orthophosphorsäure bildet; er kann daher als Mafs für die Geschwindigkeit der Reaction dienen, nach deren

---

[1]) JB. f. 1887, 37 ff. — [2]) Ber. 1888, 230. — [3]) Compt. rend. 106, 63. — [4]) JB. f. 1885, 1887, 1920. — [5]) Daselbst, S. 1887, 1921. — [6]) JB. f. 1886, 1896.

Beendigung $\varphi = 2h$ wird; in einem gegebenen Augenblicke bestimmt daher die Differenz $2h - \varphi$ die Menge der noch nicht zur Umwandlung gekommenen Metaphosphorsäure. Zur Ausführung der Untersuchung wurde Phosphorsäureanhydrid in Eiswasser langsam aufgelöst und die Lösung bei bestimmten Temperaturen geprüft. Diese letzteren waren: diejenige des schmelzenden Eises, des Wassers aus Leitungsröhren, zwischen 30 und 60°, mittelst des Thermoregulators von d'Arsonval[1]) zu Stande gebracht, endlich oberhalb 60°, wozu Wasserbäder von constanter Temperatur dienten. Er vertheilte die Säuren sodann auf eine bestimmte Menge von Röhren, die in die betreffenden Bäder kamen uud eine bestimmte Zeit lang darin verblieben; danach wurden sie herausgenommen und stets (um während der Zeit der Bestimmung die Reaction zu sistiren) in Eis gesetzt, bis die Prüfung ausgeführt war. Folgendes sind die allgemeinen Schlufsergebnisse: Innerhalb einer bestimmten Zeit nimmt die Menge y der transformirten Säure ab, wenn die Zeit x zunimmt, und zwar derart, dafs die Verminderung um so geschwinder ist, je höher die Temperatur steigt (y asymptotisch nach der x-Axe). Für Flüssigkeiten, welche z. B. $1/2$ Gramm-Aeq. Metaphosphorsäure im Liter enthielten, war die Umwandlung in Orthophosphorsäure beendet: bei 0° in circa 150 Tagen, bei 14° in 30 Tagen, bei 31° in 5 Tagen, bei 61° in 4 Stunden 30 Minuten, bei 95° endlich in weniger als einer Stunde. Ferner zeigte es sich, dafs die Geschwindigkeit der Umwandlung in jedem Augenblicke proportional war der *Masse* der in Reaction tretenden Substanz. Demgemäfs läfst sich schreiben: $log\, y = x\, log\, a + log\, b$, mithin $y = b \cdot a^{-x}$, wenn a und b die üblichen Constanten sind. Die Werthe von a wachsen sehr rasch mit der Temperatur, so dafs für Lösungen, welche 0,55 Gramm-Aeq. im Liter enthielten, gefunden wurde: a bei 0°... 0,00047, bei 13,5°... 0,00310; bei 31,5°... 0,2300; bei 60°... 0,3900; bei 70°... 0,6600; bei 80°... 0,6800.

Die Abhandlung von W. Spring[2]) über die *Reactions*

---

[1]) JB. f. 1877, 92; siehe auch JB. f. 1881, 1075. — [2]) JB. f. 1887, 25

geschwindigkeit von Säuren gegen *Kalkspath* (isländischen *Doppelspath*) ist auch in zwei andere Journale [1]) übergegangen.

J. Krutwig [2]) brachte eine Abhandlung über die *Reactionsgeschwindigkeit* bei der Oxydation der *Weinsäure*, in welcher Er sich zunächst gegen die Arbeit von Dreyfus [3]) wendete, resp. gegen die von Diesem eingeführten „relativen *Oxydationsgeschwindigkeiten*", die Er nicht als genügend begründet erachtet. Er führte Seine Versuche [4]) mit sehr verdünnten Lösungen aus, unter Anwendung eines Ueberschusses von Weinsäure, damit ein Niederschlag von Mangansuperoxyd sich nicht zu bilden vermochte. Die Weinsäurelösungen waren $^1/_{10}$-normal, die Lösung des Permanganats $^1/_{20}$-normal; um zu erfahren, wie viel des letzteren nach einer bestimmten Zeit reagirt hatte, wurden in die zu untersuchende Lösung 20 ccm einer Jodkaliumlösung gebracht und das entstandene freie Jod mit Hyposulfit titrirt. Aus den im Original tabellarisch verzeichneten Daten geht zunächst hervor, daſs 1) ohne Gegenwart von Schwefelsäure die Reaction rascher verläuft als bei Gegenwart derselben, sowie ferner, daſs die Reactionsgeschwindigkeit mit steigender Menge Weinsäure wächst. 2) Bei Gegenwart von Schwefelsäure geht die Reaction sehr langsam vor sich; sie beginnt auch erst nach 80 Minuten, während ohne Schwefelsäure schon nach 30 resp. 40 und 45 Minuten ein Anfang zu constatiren ist; sie bleibt ferner sehr schwach, bis nach Verlauf von 100 Minuten, von wo an sie plötzlich wächst; später, nach Verlauf von 120 Minuten, kommt noch eine neue Beschleunigung hinzu. Was 3) die Endgeschwindigkeit der Reaction betrifft, so wurde zwar constatirt, daſs mit steigender Verdünnung die Reactionsdauer allgemein sich vergröſsert, daſs aber bei sehr groſser Verdünnung (anfangend von 350 ccm Wasser für 2,5 ccm Weinsäure-, 4,5 ccm Schwefelsäure- und 3 ccm Permanganatlösung) diese Abhängigkeit nicht mehr regelmäſsig statthat. Es wurde 4) constatirt, daſs

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 49, 3; Zeitschr. phys. Chem. 2, 13. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 787 bis 795. — [3]) JB. f. 1887, 617, woselbst statt Dreyfuss zu lesen ist Dreyfus. — [4]) Nach Fleischer, JB. f. 1872, 517.

die Reactionsgeschwindigkeit bei Einwirkung des Sonnen*lichtes* sehr unregelmäfsig, dagegen bedeutend gröfser als im Dunkeln ist. Im Lichte vollendet sich dieselbe schon nach zwei Stunden, im Dunkeln (natürlich bei Anwendung gleicher, und zwar obiger Mengen) erst nach vier Stunden. Endlich stellte Er noch Versuche an, wonach der Einflufs 5) einer steigenden Menge Permanganat, 6) einer solchen von Schwefelsäure und 7) eines (steigenden) Zusatzes von Mangansulfat gemessen wurde. Es ergab sich: ad 5) dafs die Reaction zwar durch wachsendes Permanganat beschleunigt wurde, indefs alsbald ein Niederschlag (MnO_2?) entstand, welcher ihren weiteren Verlauf nicht mehr erkennen liefs. Ad 6) ist zu constatiren, dafs die Geschwindigkeit allerdings mit zunehmender Schwefelsäure wächst, allein bei sehr grofsem Ueberschufs derselben geringer wie sonst. Ad 7) endlich mufs bemerkt werden, dafs das *Mangansulfat* einen erheblich grofsen Einflufs auf den Verlauf der Reaction, und zwar einen beschleunigenden, ausübt. Als zu dem oben verzeichneten Gemisch (2,5 ccm Weinsäure-, 4,5 ccm Schwefelsäure- und 3 ccm Permanganatlösung) nur 0,25 ccm Mangansulfatlösung ($^1/_{10}$-normal?) hinzugefügt wurden, verdoppelte sich schon die Geschwindigkeit der Reaction; auch begann die letztere sehr bald, schon nach Ablauf von fünf Minuten. Indefs entstand ziemlich rasch ein brauner Niederschlag, und zwar bei Zusatz von 3 ccm Sulfatlösung nach 30 Minuten, mit 5 ccm derselben schon nach 20 Minuten.

R. Gartenmeister[1]) erklärt den sogenannten *„todten Raum“* bei chemischen Reactionen nach Liebreich[2]) auf einfache Weise derart, dafs die angegebenen Umsetzungen (*Chloralhydrat* gegen Natriumcarbonat, *Jodsäure* gegen *schweflige Säure*) nicht plötzlich, sondern allmählich vor sich gehen, so dafs z. B. das Chloroform zunächst so lange in der Flüssigkeit gelöst bleibt, bis dieselbe den möglichen Grad von Uebersättigung erreicht hat, nach dessen Ueberschreitung es sich plötzlich abscheidet. Es finden ferner in den obersten Schichten der Flüssig-

[1]) Ann. Chem. **245**, 230. — [2]) JB. f. 1886, 32 f.

keit neben der chemischen Reaction zwei physikalische Vorgänge statt: von der Oberfläche aus verdunstet Chloroform und nach derselben hin gelangt letzteres durch Diffusion aus den tieferen Schichten. Obschon nun von der Oberfläche aus der Gehalt an Chloroform in den tieferen Schichten zunimmt, bis er den Sättigungsgrad erreicht hat (an welcher Stelle die Ausscheidung des Chloroforms anfängt und die Diffusion aufhört), so wird dennoch die Flüssigkeitsschicht in dieser gesammten Höhe klar bleiben, da ja das darin enthaltene Chloroform gelöst ist. Dafs wirklich in diesem klar bleibenden Theile der Reactionsmasse Chloroform entsteht, bewies Er noch durch einen Versuch, darin bestehend, dafs Er die auf das doppelte Volum verdünnte Mischung der Chloralhydrat- mit der Natriumcarbonatlösung in einer Höhe von 2 mm in ein weites Gefäfs mit möglichst ebenem Boden gab und dieses verschlofs. Es blieb dann die gesammte Flüssigkeit dauernd klar, obwohl nichtsdestoweniger nach $1/2$ stündigem Stehen das entstandene Chloroform durch den Geruch sich unzweifelhaft erweisen liefs. Als ferner mit der Mischung Capillarröhren gefüllt wurden, konnte auch unter dem Mikroskop in denselben die Bildung des Chloroforms am Auftreten von Tropfen erkannt werden; es ist mithin die von Liebreich beobachtete Erscheinung durch Verdunstungs- resp. Diffusionsvorgänge zu erklären. — In analoger Weise wurde der „todte Raum" bei der Reaction von *Jodsäure* gegen *schweflige Säure* (zu welchem Gemisch allerdings Stärkelösung kam) gedeutet. Gartenmeister beobachtete übrigens eine gleichzeitige Blaufärbung der gesammten Flüssigkeit, nur mit Ausnahme der obersten Schichten (in der von Liebreich benutzten engen Röhre mit Verschlufs), welche letztere sich mehrere Minuten später färbten. In einem offenen Cylinder erschien jedoch der „todte Raum" ganz und gar nicht, und als Er einen Theil einer solchen Mischung von Glasperlen mit 2 und 3 mm Durchmesser sowie einer cylindrischen Bohrung von 2 mm Länge und 1 mm Durchmesser aufsaugen liefs, färbte sich (im Gegensatz zu der Beobachtung von Liebreich) die gesammte Flüssigkeit gleichzeitig.

G. Watson[1]) gab ferner eine Erklärung des von Liebreich[2]) erkannten, sogenannten *todten Reactionsraumes*, dahingehend, dafs die *Oberflächenenergie* des *Glases* diesen bewirke. Denn es folgt aus des Letzteren Versuchen, dafs: 1) keine chemische Umsetzung in unmittelbarer Nähe des Meniscus statthat; 2) der Betrag der chemischen Umsetzung mit dem Durchmesser des Gefäfses variirt, welche letztere um so langsamer sich vollzieht, je kleiner der Durchmesser ist, und umgekehrt; 3) in *Capillarröhren* keine chemische Umsetzung möglich ist. Es ist also die Anziehungskraft des Glases, welche in der Richtung des concaven Meniscus wirkt und verhindert, dafs in dieser Zone die Körper, die das Glas attrahirt, auf einander wirken. In einer Capillare, wo die Masse des Glases gegenüber der darin vorhandenen Flüssigkeit überwiegt, kann mithin keine Reaction stattfinden. Wird nun ein Gefäfs so weit angefüllt (und mit einer Platte verschlossen), dafs kein Meniscus auftritt, dafs also die Anziehung des Glases nicht einseitig, sondern völlig gleichmäfsig zum Ausdruck kommt, so wird auch ein „todter Raum" unmöglich sein; eine Anschauung, welche durch die Liebreich'schen Versuche selbst erwiesen wurde. Für die Wirkung des Glases führte Er noch ein Experiment mit *Antimonchlorür* an, wonach eine klare Lösung dieses Salzes in einer gesättigten Lösung von Chlornatrium, welche für sich erst nach einigem Stehen etwas basisches Salz abscheidet, dieses sofort, aber nur am Glase absetzt, wenn man letzteres ankratzt, während die übrige Flüssigkeit klar bleibt. Auch diese Thatsache erklärt Er durch die Oberflächenenergie des Glases.

Die Discussion zwischen W. Hallock und W. Spring über den sogenannten *Flufs fester Körper* resp. die *Schweifsbarkeit* der Körper durch Druck, welche im vorigen Jahre[3]) bereits im Wesentlichen erledigt wurde, ist neuerdings wieder[4]) durch eine Controverse vermehrt worden. — Im Anschlufs hieran zeigte dann auch Hallock[5]) durch eingehende Versuche, dafs ein

[1]) Chem. News 58, 297. — [2]) JB. f. 1886, 32. — [3]) JB. f. 1887, 6 f. — [4]) Hallock, Sill. Am. J. [3] 36, 59; Spring, daselbst [3] 36, 286. — [5]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 378.

Reihe von *Legirungen*, analog der Wood'schen, weit unterhalb derjenigen Temperatur schmelzen, bei welcher das niedrigst schmelzende Metall flüssig wird, z. B. eine Legirung von *Zinn* und *Blei* bei 190 bis 200°; eine solche von *Kalium* und *Natrium* schon oberhalb 6°.

W. Spring [1]) führte sodann in Fortsetzung Seiner [2]) Druckversuche zunächst aus, dafs Er beobachtet habe, dafs diejenigen *Körper*, deren Verbindung ein kleineres *Volum* einnehme, als die Summe ihrer einzelnen Volumina, mit einer viel gröfseren Leichtigkeit als die übrigen auf einander reagiren. Zum Beispiel bildet sich leicht *Kupfersulfür* durch Compression von Schwefel und Kupfer, dergestalt, dafs die Summe $Cu_2 + S = 138$ Vol. von der Verbindung Cu_2S nur 100 Vol. geben. Um ferner die eigenthümliche Thatsache [3]) weiter zu verfolgen, wonach die einmal durch Druck eingeleitete chemische Wirkung mit der Sistirung der Compression nicht aufhört, sondern sich nunmehr ohne äufseren Druck langsam fortsetzt, resp. eine Molekulararbeit erstarrender Legirungen statthat — hat Er folgende Versuche ausgeführt: *Kupfer*feilspähne wurden mit vollkommen trockenem, sublimirtem *Quecksilberchlorid* gemischt und wurde das Gemisch unter zeitweiligem Umrühren sich selbst überlassen. Es fand sich, dafs wirklich Reaction stattfand, allein so überaus langsam, dafs es vier Jahre bedurfte, dieselbe (mit wie viel Substanz? *F.*) zu vollenden; es waren danach Kupferchlorür neben Quecksilberchlorür entstanden, mithin verschiedene Producte von denjenigen, welche in Lösung aus Quecksilberchlorid mit Kupfer entstehen, nämlich Kupferchlorid neben metallischem Quecksilber. — Sodann brachte Er Kaliumnitrat in Pulverform, das vorher durch Schmelzen getrocknet war, mit Natriumacetat zusammen, welches letztere gleichfalls durch Schmelzen möglichst entwässert, sowie in Pulverform zur Anwendung kam. Auch hier liefs sich am Gemisch, welches im Exsiccator stand, dadurch leicht eine Reac-

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] **16**, 43; Zeitschr. phys. Chem. **2**, 536. — [2]) JB. f. 1883, 28 und 29; f. 1884, 34; f. 1885, 461. — [3]) JB. f. 1885, 461 (Baryumsulfat gegen Natriumcarbonat); f. 1886, 193 f. (Schmelz- resp. Erstarrungswärme von Blei und Zinn).

tion constatiren, dafs Er eine Probe an die Luft brachte, wodurch nach vier Monaten eine sich merklich verflüssigende Masse erhalten wurde (Bildung von Kaliumacetat). Um den Einflufs der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Reaction zu studiren, erhitzte Er das frisch bereitete Gemisch auf dem Wasserbade in einem vor Zutritt feuchter Luft völlig verschlossenen Glasrohr. Es fand sich, dafs nach ungefähr dreistündigem Erhitzen Alles geschmolzen war, das heifst eine völlige Umsetzung sich vollzogen hatte, da wasserfreies Natriumacetat erst bei 319° schmilzt und Kaliumnitrat bei einer noch viel höheren Temperatur. Dafs nicht etwa ein Doppelsalz aus beiden Verbindungen entstanden war, liefs sich dadurch, wenigstens mit sehr grofser Wahrscheinlichkeit erweisen, dafs das geschmolzene Product an der Luft zerflofs.

Derselbe[1]) untersuchte, anschliefsend an Seine obigen und früheren (l. c.) Druckversuche, welchen Einflufs ein Zusatz von Wasser auf die *Verbindungsfähigkeit fester pulveriger Körper* durch Druck besitze. Er fand, dafs bei den *Metallen* die Schweifsbarkeit allgemein vermindert werde bei Gegenwart von Feuchtigkeit, so dafs derart comprimirte Massen zerbrechlich bleiben, im Gegensatz zu den aus sauberem Material (den Feilen von *Blei*, *Zinn*, *Wismuth*) bereiteten harten Blöcken. Werden nur je drei Tropfen Wasser einem Cubikcentimeter Metallpulver hinzugesetzt, so findet selbst unter 6000 atm. Druck eine Schweifsbarkeit nicht statt, es sei denn, dafs das Wasser durch diesen zunächst ausgeprefst wird. Immerhin wird ein unvollständiges Resultat erhalten. Die in Wasser *löslichen Verbindungen* verhalten sich dem gegenüber durchaus nicht gleich, so dafs z. B. *Jodkalium* und *Jodammonium* ebenfalls, mit Wasser geprefst, zerreibliche Massen geben, während umgekehrt *Kaliumnitrat*, *Chlornatrium*, *Kupfersulfat* und *unterschwefligsaures Natrium* härtere und homogenere Massen bilden, als wie man sie durch Schmelzung erhalten könnte. Diese Verschiedenheit läfst sich aus dem *volumchemischen* Verhalten der Körper erklären (siehe oben), da die zuerst genannten Salze eine Lösung geben, deren Volum gröfser

---

[1]) Ann. soc. géol. Belg. 15, 156; Zeitschr. phys. Chem. 2, 532.

ist, als die Summe der Volumina des Lösungsmittels + demjenigen der Jodverbindung, während die anderen im Gegentheil bei der Auflösung Contraction hervorrufen. Ferner verringern die ersteren unter Druck ihre Löslichkeit in Wasser, während die letzteren sie erhöhen [1]). Comprimirt man also z. B. feuchtes *Chlorammonium*, welches zur ersteren Kategorie dieser Substanzen gehört, so wird dasselbe einen Theil des aufgelösten Salzes abscheiden, während das *Kaliumnitrat* im Gegentheil unter den gleichen Umständen homogen bleiben wird. In der Folge untersuchte Er dann nicht nur Metalle, sondern auch andere in Wasser unlösliche Körper, als *Mennige*, *Quecksilberoxyd*, *Eisenoxydhydrat*, welche im feuchten Zustande durch Druck wenigstens an der Oberfläche ein glasartiges Ansehen erhielten, während *Bleisuperoxyd*, *kohlensaures Kupfer*, *kohlensaures Calcium* (*Marmor*) und endlich präcipitirte *Kieselsäure* ein sehr unvollkommenes Resultat ergaben, indefs doch derart, dafs Wasser ihre Schweifsbarkeit erhöht. Es scheinen also im Allgemeinen diese sämmtlichen Körper unter hohem Druck mit dem Wasser, wenn auch nur an der Oberfläche ihrer Staubtheilchen, eine Lösung einzugehen. Ein Experiment endlich mit feuchtem *Thon* ergab eine Substanz, welche fast die gleiche Festigkeit wie natürlicher Thonschiefer zeigte, so dafs sie mit dem Fingernagel nur schwierig geritzt werden konnte; wonach Er annimmt, dafs die *Gesteinsbildung* in der Natur, namentlich die Bildung der Schichten, in analoger Weise zu Stande komme, das heifst unter Druck bei Gegenwart von Feuchtigkeit, resp. unter Lösung durch Druck.

Derselbe [2]) machte endlich, ebenfalls im Anschlufs an Seine [3]) Beobachtungen über die durch Compression entstehenden Verbindungen eine Mittheilung über den *Metallglanz* [4]). Er fand, dafs z. B. *Schwefelwismuth*, *Schwefelkupfer*, *Mangandioxyd* u. s. w. bei hohem Druck Metallglanz annehmen, während andererseits *Schwefelzink*, *Quecksilberoxyd*, *kohlensaures Kupfer* u. s. w. nach

[1]) Sorby, JB. f. 1863, 97. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 16, 53; Bull. soc. chim. [2] 50, 218. — [3]) Oben; ferner JB. f. 1883, 28 und 29; f. 1884, 34; f. 1885, 461. — [4]) Dove, Pogg. Ann. 83, 169; Brücke, Fortschritte der Physik 17, 313 (1861; in den JB. nicht übergegangen).

der Comprimirung Glasglanz zeigen. Wie man schon aus dieser Zusammenstellung erkennt, hängt die metallglänzende Eigenschaft eines Körpers durchaus nicht von seiner chemischen Natur (als Metall, Oxyd, Sulfid u. s. w.) ab, sondern lediglich von seinen physikalischen Eigenschaften. Diejenigen Körper nämlich, welche beim Pressen metallglänzend werden, geben ein opakes Pulver, während die anderen ein mehr oder weniger durchsichtiges zeigen. Da es nun aber absolut undurchsichtige resp. absolut durchsichtige Körper nicht giebt, so werden auch die Glanz zeigenden Naturstoffe sich mehr oder weniger dem einen oder dem anderen Zustande nähern. Hierin begegnen sich die Theorien von Dove und Brücke (l. c.): Der Metallglanz stammt aus der Reflexion des Lichtes von zwei hinter einander gelagerten Oberflächenschichten (Dove), aber unter der Bedingung, daſs diese Schichten nahe genug liegen, um sich zu vermischen, derart, daſs dadurch eine fast einheitliche Wiederstrahlung erzielt wird (Brücke).

W. H. Pendlebury und M. Seward[1]) haben einen Fall von *allmählicher chemischer Aenderung* (im Gegensatz zu plötzlicher Zersetzung) an verdünnten Lösungen von *chlorsaurem Salz* mit Chlorwasserstoffsäure, resp. von *Chlorsäure* mit einem Chlormetall (oder auch allein oder mit Chlorwasserstoffsäure) untersucht. Allgemein fanden Sie, daſs die Zersetzung der Chlorsäure für sich ein wenig beschleunigt wird bei zunehmender Menge Substanz, so daſs dieselbe einen Reactionscoëfficienten besitzt, der unabhängig von ihrer Eigenschaft als Gemengtheil ist: $R = aQ(1 + bQ)$, in welcher Gleichung Q die in Reaction tretende Menge, R den in Umsetzung kommenden Betrag und a wie b Constanten bedeuten. Die durch Chlorwasserstoff erzeugte Aenderung im Reactionsbetrage ist nicht von so einfacher Art und kann in Folge dessen nicht durch eine einfache Gleichung gegeben werden; die Wirkung von *Chlorkalium* (auf freie Chlorsäure) besteht dagegen in einer gering beschleunigenden Art, seiner Menge proportional. Wird eine Mischung aus Lösungen von *chlorsaurem Kalium* und Chlorwasserstoffsäure in molekularem

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 45, 124; Chem. News 58, 308.

Verhältnifs zwischen 1 : 2 und 1 : 12 bereitet, so findet völlige Umsetzung unter Entstehung von freier Chlorsäure statt. Die Geschwindigkeit der Zersetzung von Chlorsäure ist im Uebrigen eine Function der Temperatur, und zwar eine Exponentialfunction derart, dafs bei einer Erhöhung um 5° die in Umsetzung kommende Menge ungefähr verdoppelt wird; es mufs jedoch, um diese Zersetzung zu einer stetig verlaufenden zu machen, eine geringe Menge Jodkalium zugegen sein, so dafs Jod graduatim entwickelt wird. Zur Messung der Geschwindigkeit der Reaction kann mithin die Messung des freien Jodes in einem gegebenen Zeitmoment (durch Thiosulfat) dienen, resp. man kann derart verfahren, dafs man der Chlorsäure (oder dem Gemisch von Chlorat und Salzsäure) von vornherein ein bestimmtes Quantum Thiosulfat nebst etwas Stärke hinzufügt und nun die Zeit mifst, welche bis zum Eintritt der blauen Farbe der Jodstärke vergeht. Positiv läfst sich dies nicht darthun, da die Zersetzungsproducte selbst allmählich ein Ende der Reaction herbeiführen, jedoch relativ, durch Vergleichung verschiedener Mischungen.

S. Raich[1]) studirte die *Geschwindigkeit der Zersetzung* von *Ammoniak* (in Form seiner *Salze*) durch *Brom*wasser, welche letztere nach der bekannten Gleichung $2\,NH_3 + 3\,Br_2 = N_2 + 6\,HBr$ verläuft. Zur Anwendung kamen $^1/_{20}$-normale Lösungen von Ammoniaksalzen der Säuren: *Salzsäure*, *Salpetersäure*, *Arsensäure*, *Schwefelsäure*, *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Monochloressigsäure*, *Oxalsäure*, *Malonsäure*, *Bernsteinsäure* und *Weinsäure*, von welchen je 10 ccm mit je 25 ccm $^3/_{40}$-normalem Bromwasser (d. h. $^1/_5$ mehr, als erforderlich) bei 25° vermischt wurden. Zur Constanthaltung der Temperatur diente ein Thermostat, sowie zur Messung (von Zeit zu Zeit) des Broms Jodkalium nebst $^1/_{100}$-normalem Natriumthiosulfat. Zu dem Zwecke wurde je 1 ccm der Flüssigkeit mittelst der letzteren Salze titrirt und als Mafs für das verbrauchte Brom die Thatsache berücksichtigt, wonach 1 ccm der unveränderten Bromlösung 5,357 ccm Thiosulfatlösung verbrauchen. Die Resultate, ausgedrückt in den

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 124.

Gröfsen 5,357 — der thatsächlich erforderlichen Anzahl Cubikcentimeter Thiosulfat — sind in nachstehender Tabelle enthalten.

Zeiten in Stunden	Salpeter-säure	Salzsäure	Schwefel-säure	Arsensäure	Monochlor-essigsäure	Weinsäure	Essigsäure	Oxalsäure	Ameisen-säure	Bernstein-säure	Malonsäure
1	1,02	1,02	1,26	1,30	1,81	2,11	2,21	2,26	3,41	3,90	3,92
3	1,31	1,31	1,46	1,51	1,96	2,32	2,46	2,61	3,46	4,24	4,25
5	—	—	—	—	—	2,36	2,53	2,66	3,52	4,36	4,38
24	1,74	1,75	1,94	2,06	2,46	2,54	2,66	2,94	3,53	4,46	4,46
29	1,78	1,80	1,97	2,10	2,50	2,61	2,71	2,98	3,55	4,46	4,46
48	1,96	1,98	2,13	2,24	2,66	2,76	2,86	3,08	3,56	4,46	4,46
72	2,10	2,10	2,24	2,37	2,78	2,84	2,96	3,15	3,56	4,46	4,46
96	2,24	2,25	2,36	2,49	2,88	3,00	3,11	3,21	3,56	4,46	4,46
120	2,36	2,38	2,51	2,64	2,96	3,10	3,18	3,29	3,56	4,46	4,46
144	—	—	—	—	—	—	3,22	3,34	3,56	4,46	4,46
168	2,52	2,55	2,66	2,84	3,12	3,19	3,26	3,40	3,56	4,46	4,46
216	2,66	2,68	2,77	2,95	3,20	3,25	3,30	3,46	3,56	4,46	4,46
288	2,76	2,80	2,90	3,10	3,30	3,34	3,38	3,52	3,56	4,46	4,46
336	—	—	—	—	3,36	3,40	3,42	—	—	—	—
384	2,82	2,85	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Mit Ausnahme der vier letzten, in der Tabelle verzeichneten Säuren scheinen hiernach die *Affinitätscoëfficienten* der mit Ammoniak verbundenen Säuren mafsgebend für den Zersetzungsvorgang mit Brom zu sein; das heifst, je stärker die Säure ist, je fester sie also das Ammoniak gebunden enthält, um so langsamer wird dieses durch das Brom zersetzt. Bei den scheinbaren Ausnahmen (für Oxalsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure und Malonsäure) dürfte die Erklärung im Auftreten von Nebenreactionen zu suchen sein. Für malonsaures und bernsteinsaures Ammon erhellt dies wirklich daraus, dafs, während das Ammoniak dieser Salze höchstens 4,28 Brom verbrauchen könnte, dennoch thatsächlich 4,46 verbraucht sind. Bei Malonsäure und Bernsteinsäure beruht dies (wie aus dem Minus an entsprechender,

entstandener Bromwasserstoffsäure nachgewiesen wurde) auf der Bildung von Kohlenstoffbromiden, bei Oxalsäure und Ameisensäure auf der Bildung von Kohlenoxyd, welches sich als Kohlensäure zeigte, als Luft durch die Reactionsflüssigkeit gesogen wurde, welche danach mit Barytwasser eine starke Trübung gab.

Delauney[1]) hat ausgerechnet, dafs, wenn man als Einheit das Aequivalent des Wasserstoffs nimmt, man die Aequivalente der einfachen Körper (*Elemente*) darstellen kann durch den Ausdruck $N/3\sqrt{5^2 - n^2}$, in welchem N und n ganze Zahlen sind, sowie n nur einen der fünf Werthe: 0, 1, 2, 3 oder 4 annehmen kann. Er brachte demzufolge fast die Gesammtheit der Elemente in fünf Familien unter, deren erste für $n = 0$, die zweite für $n = 1$ u. s. w. bis $n = 4$ gilt, fand jedoch, dafs einige derselben zugleich in die erste und vierte, resp. erste und fünfte, resp. vierte und fünfte, resp. in die erste, vierte und fünfte Familie gehören, andere auch wieder mehreren Familien zugleich eingereiht werden müssen (?). Das Chlor macht jedoch eine Ausnahme von dieser Gesetzmäfsigkeit, da es in keine der obigen Familien pafst. — Näher auf den Inhalt dieser Speculation einzugehen, ist hier nicht zulässig.

Durch eine theoretische Speculation, die hier nicht näher ausgeführt werden kann, kam E. Allary[2]) zu der Ueberzeugung, dafs das *Chlor* aus zwei elementaren Substanzen bestehe, von denen die eine das Atomgewicht 19,1, die andere 16,4 zeige. Die Grundlage Seiner Idee bildet die bekannte Isomorphie des Cyankaliums mit Chlorkalium, wonach à priori das Chlor als ein zusammengesetzter Körper erscheinen könnte. Da 19 das Atomgewicht des Fluors ist, so würde hiernach das Chlor als eine Sauerstoffverbindung des Fluors erscheinen.

Aus einer Arbeit von E. Rehkuh[3]) über die *elastische Nachwirkung* bei *Silber*, *Gold*, *Glas*, *Kupfer* und *Platin*, welche des Einzelnen hier nicht mitgetheilt werden kann, seien folgende Schlufsresultate hervorgehoben: 1) Die elastische Nachwirkung nimmt bei den genannten Metallen, sowie auch bei Glas mit

[1]) Compt. rend. **106**, 1405. — [2]) Bull. soc. chim. [2] **49**, 865; **50**, 43. — [3]) Ann. Phys. [2] **35**, 476 bis 496.

wachsender *Temperatur* zu und läfst sich die Zunahme der Temperaturconstanten darstellen als eine Function der Temperatur (τ) von der Form $c = \tau^{\beta}$, worin $\beta = a + b\,\tau^{\gamma}$ ist, sowie a, b und γ Constanten sind, die von der Beschaffenheit des betreffenden Metall- (oder Glas-)drahtes, besonders seiner Molekularstructur und dem Torsionscoëfficienten der Substanz, abhängen. 2) Der Einflufs der Erschütterungen macht sich in erster Linie auf die Dauer und den Verlauf der Nachwirkung, weniger auf die anfängliche Gröfse derselben geltend. Gegen Regel 1) verstöfst das von Weidmann[1]) gefundene Resultat, nach welchem beim *Glase* eine Zunahme der Temperatur die Abnahme der elastischen Nachwirkung zur Folge hat.

A. W. Rücker[2]) hielt vor der Londoner Chemical Society einen Vortrag über *Molekularkräfte*, welcher, weil er fast ausschliefslich Bekanntes bringt, hier im Auszuge nicht wiedergegeben werden kann.

M. Loeb[3]) berichtete über den *Molekularzustand des gelösten Jods.* Die Untersuchungen wurden angesichts der Thatsache unternommen, dafs die Lösungen des Jods in Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen einerseits (violett) wie in Alkohol, Aether andererseits (braun) verschiedene Farbe besitzen, wonach sich à priori annehmen liefse, dafs der Körper mit verschieden grofser Molekulardichte in den betreffenden Flüssigkeiten sich löse. Um dies zu prüfen, bediente Er sich eines (im Original durch Zeichnung erläuterten) *Apparates*, eines *Differentialmanometers*, in welchem die Unterschiede der Dampfdrucke der Lösungsmittel (Aether resp. Schwefelkohlenstoff) gegenüber denjenigen der Lösung derart gemessen wurden, dafs, da Quecksilber ausgeschlossen war, gefärbtes Wasser zur Feststellung des Druckunterschiedes diente. Um dies ohne Versuchsfehler (Capillarität des Wassers u. s. w.) zu erreichen, war der Apparat derart construirt, dafs aus zwei gleichen Flaschen, deren eine das zu zwei Spitzen ausgezogene Röhrchen mit der Lösung, das andere in

---

[1]) In der JB. f. 1886, 186 besprochenen Abhandlung. — [2]) Chem. Soc. J. 53, 222 bis 262; Chem. News 57, 96, 105, 114, 123, 136, 144, 155. — [3]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 606.

leicher Art das Lösungsmittel enthielt, zwei rechtwinklig abwärts gebogene Glasröhren von genau gleicher Weite ragten, die unten mittelst eines T-Rohres vereinigt wurden und sodann (nunmehr *ein* Rohr) auf den Boden einer mit gefärbtem Wasser gefüllten Woulff'schen Flasche tauchten. Letztere communicirte mit einer Luftpumpe, durch welche die Luft im Apparate so weit verdünnt wurde, dafs der Unterdruck den zu erwartenden höchsten Druck um weniges übertraf. Sodann läfst man mittelst des (verschliefsbaren) T-Rohres von dem Wasser in die Röhren treten, erwärmt die Flaschen im Thermostaten und zerbricht die darin befindlichen ausgezogenen Röhrchen durch Schütteln, nachdem zuvor die Verbindung der beiden Manometerröhren mittelst eines in der Nähe des T-Rohres angebrachten Quetschhahns aufgehoben war. Sind nunmehr Lösungsmittel und Lösung in den Dampfzustand übergegangen, so öffnet man den Hahn wieder vorsichtig und kann nun die Niveaudifferenz des Wasserstandes in den beiden Röhren feststellen. Diese, welche gleich der Dampfspannungsdifferenz ist, wird durch die Concentration des Jods im Lösungsmittel hervorgerufen. Um dieselbe zu berechnen, bediente Er sich folgender Gleichungen: Bezeichnet a die eingewogene Menge des Lösungsmittels (in Gramm), b diejenige des Jods, f den (berechneten) Quecksilberdruck des Gases über der reinen Flüssigkeit, e die gefundene Dampfdruckerniedrigung (ausgedrückt in Millimetern Quecksilberhöhe), endlich g das Gewicht eines Cubikcentimeters Dampf bei 0° und 760 mm, so ist, wenn das Volum der Flasche 270 ccm beträgt, $a = [270 . g . (f - e)]/760 (1 + \alpha t)$ und somit $p = b \left[a - \frac{270 . g (f - e)}{760 (1 + \alpha t)} \right]$. Nach Raoult[1]) ist aber $M_1 = M_0 [p . (f - e)/e]$, wenn M_0 das Molekulargewicht des Lösungsmittels, M_1 dasjenige des gelösten Körpers bedeutet. Mit Hülfe dieser Gleichungen wurde nun aus den (im Original tabellarisch zusammengestellten) Versuchsdaten im Mittel aus sämmtlichen Versuchen gefunden: Für *Jod* in Schwefelkohlenstoff $M_1 = 303{,}25 \pm 5{,}10$, für Jod in Aether dagegen

[1]) Dieser JB.: weiter unten.

$M_1 = 507,2 \pm 10,5$. Da sich für J_2 $M_1 = 254$, für J_3 $M_1 = 381$ und endlich für J_4 $M_1 = 508$ berechnet, so darf 1) vor Allem angenommen werden, dafs wirklich, der Voraussetzung gemäfs, die violette Lösung des Jods dieses in einem anderen Molekularzustande enthält als die rothe; 2) mit Wahrscheinlichkeit, dafs letztere Lösung das Jod als J_4, erstere aber dasselbe als Mittelwerth zwischen J_2 und J_3 einschliefst.

P. de Heen[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Molekulararbeit organischer Flüssigkeiten*, in welcher Er sich auf eine 1882 von Ihm[2]) formulirte Gesetzmäfsigkeit bezog, welche lautet: Für organische, einer gleichen homologen Reihe angehörige Flüssigkeiten ist die Molekulararbeit augenscheinlich constant. Bezeichnet man nämlich mit c die *specifische Wärme*, mit P das *Molekulargewicht*, mit n die Anzahl der Atome im Molekül, mit $2,4\,n$ die Quantität Wärme, die zum Wachsthum der Temperatur dieses Moleküls verwerthet wurde, und endlich mit T die Molekulararbeit, so hat man: $T = cP - 2,4\,n = Const.$ In folgender Tabelle sind die Werthe von T mit Hülfe der von Schiff[3]), sowie von Bartoli und Stracciati[4]) gegebenen Daten für die specifischen Wärmen der betreffenden Substanzen zusammengestellt.

Substanz	Formel	Sp. W. c	Mol.-Gew. P	$c.P$	n	T	Mi…
		10 bis 80°					
Oxalsäure-Aethyläther	$C_6H_{10}O_4$	0,450	146	65,70	20	17,7	
Oxalsäure-Propyläther	$C_8H_{14}O_4$	0,4505	174	78,30	26	15,9	
Oxalsäure-Isobutyläther	$C_{10}H_{18}O_4$	0,457	202	92,31	32	15,5	
Oxalsäure-Isoamyläther	$C_{12}H_{22}O_4$	0,464	230	106,72	38	15,5	
Malonsäure-Aethyläther	$C_7H_{12}O_4$	0,4496	160	72,0	23	16,8	
Malonsäure-Propyläther	$C_9H_{16}O_4$	0,4526	188	85,16	29	15,5	

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 15, 165. — [2]) Essai de physique comparée; in den JB. nicht übergegangen. — [3]) JB. f. 1887, 214. — [4]) JB. f. 1885, 660 f.

Substanz	Formel	Sp. W. c	Mol.-Gew. P	$c.P$	n	T	T Mittel
		10 bis 80°					
äure-Aethyläther . . .	$C_8H_{14}O_4$	0,4704	174	81,84	26	19,44	
äure-Propyläther . . .	$C_{10}H_{18}O_4$	0,4676	202	94,46	32	17,65	
äure-Isobutyläther . .	$C_{12}H_{22}O_4$	0,4721	230	108,56	38	17,36	
äure-Amyläther . . .	$C_{14}H_{26}O_4$	0,4784	258	123,43	44	17,83	18,07
-Allyläther	$C_5H_8O_2$	0,4695	100	46,95	15	10,95	
re-Allyläther	$C_6H_{10}O_2$	0,473	114	53,92	18	10,72	
üure-Allyläther	$C_7H_{12}O_2$	0,469	128	60,03	21	10,00	
e-Allyläther	$C_7H_{12}O_2$	0,472	128	60,41	21	10,37	
ure-Allyläther	$C_8H_{14}O_2$	0,474	142	67,31	24	9,71	10,35
essigsäure-Methyläther	C_3H_5ClO	0,394	92,5	36,43	10	12,43	
essigsäure-Aethyläther	C_4H_7ClO	0,407	106,5	43,34	13	12,14	
essigsäure-Propyläther	C_5H_9ClO	0,422	120,5	50,85	16	12,45	12,34
igsäure-Methyläther .	$C_3H_4Cl_2O$	0,322	127	40,89	10	16,89	
igsäure-Aethyläther .	$C_4H_6Cl_2O$	0,338	141	47,66	13	16,46	
igsäure-Propyläther .	$C_5H_8Cl_2O$	0,351	155	54,40	16	16,00	16,45
sigsäure-Methyläther .	$C_3H_3Cl_3O$	0,277	161,5	44,73	10	20,73	
sigsäure-Aethyläther .	$C_4H_5Cl_3O$	0,296	175,5	51,94	13	20,74	
sigsäure-Propyläther .	$C_5H_7Cl_3O$	0,307	189,5	57,18	16	18,78	20,08
Kohlenwasserstoffe . .	$C_{15}H_{32}$	0,499	212	106,0	47	—6,8	
	$C_{14}H_{30}$	0,499	198	99,0	44	—6,6	
	$C_{13}H_{28}$	0,498	184	91,6	41	—6,8	
	$C_{12}H_{26}$	0,506	170	86,0	38	—5,2	
	$C_{11}H_{24}$	0,503	156	78,5	35	—5,5	
	$C_{10}H_{22}$	0,505	142	71,7	32	—5,1	
	C_9H_{20}	0,501	128	64,1	29	—5,5	
	C_8H_{18}	0,511	114	58,3	26	—4,2	
	C_7H_{16}	0,487	100	48,7	23	—6,5	
	C_6H_{14}	0,504	86	43,3	20	—4,7	—5,59

Eigenthümlicher Weise ist also hiernach die Molekulararbeit bei den *Kohlenwasserstoffen* negativ, eine Thatsache, welcher zufolge man gleichfalls den *Ausdehnungscoëfficienten* ihres Moleküls negativ zu setzen hätte.

Eine sehr lesenswerthe Abhandlung über die *Valenz*, vor Allem des *Kohlenstoffatoms*, von V. Meyer und E. Riecke [1]) kann im Auszuge hier des Eingehenden nicht wiedergegeben werden. Dieselbe stellt für die Valenz die Hypothese auf, sie sei bedingt durch das Vorhandensein zweier entgegengesetzter elektrischer Pole, welche ihren Sitz in der kugelförmig gedachten Aetherhülle eines nicht minder kugelförmig gedachten Atoms haben. Ein Kohlenstoffatom mit vier Valenzen würde also vier derartiger Dipole besitzen, welche unter dem Einflusse chemischer Agentien frei drehbar um ihre Mittelpunkte wären. Da nun die mit gleichartiger Elektricität behafteten Pole sich abstofsen, so soll es sich erklären, weshalb die Valenzen eines isolirten Kohlenwasserstoffatoms möglichst weit räumlich von einander abstehen müssen, mithin also innerhalb der Aetherhülle, worin sie ihren Sitz haben, die Ecken eines (gedachten) regulären Tetraëders ausfüllen werden. Hiermit soll aber nicht die Vorstellung verknüpft sein, dafs diese Gleichgewichtslage unverrückbar sei, vielmehr werden die Valenzen frei beweglich in der Aetherhülle angenommen, wodurch sie also aus der normalen Lage durch Einflüsse von aufsen jederzeit abgelenkt werden können. — Anschliefsend an diese elektrochemische Hypothese nach Schweigger in modernisirter Auflage (*F.*) wird von Ihnen die Constitution der *Benzildioxime* [2]) erörtert.

In einem Aufsatze über *Valenz* erörterte H. E. Armstrong [3]) die bekannten Thatsachen für und wider die Annahme von *Molekülverbindungen*, resp. die Drei- oder Fünfwerthigkeit von *Stickstoff* und *Phosphor*. Zur Erklärung derartiger Anomalien wie zum Beispiel der Existenz der stabilen „Molekülverbindung" Tetramethylammoniumjodid und der unbeständigen „Structurverbindung" Chlorstickstoff u. s. w. machte Er die Annahme

[1]) Ber. 1888, 946 bis 956. — [2]) Dieser JB. S. 88. — [3]) Phil. Mag. [5] 25, 21 bis 30.

einer „*rückständigen Affinität*“ (residual affinity), einer Affinität, welche aufserhalb der Wirkungssphäre des Moleküls bleibt, also disponibel ist, während die Hauptmasse der Affinitäten sich gegenseitig durchdringt. Auf die Weise erklärt Er unter Anderem auch die Existenz chlorwasserstoffsaurer Salze von *Aminen*, bei Annahme der Dreiwerthigkeit des Stickstoffs, die Existenz von *Bleitetraäthyl* bei Annahme der Zweiwerthigkeit des Bleies, von *Tellurtetrachlorid*, ebenfalls unter der Voraussetzung der Zweiwerthigkeit des Tellurs; Er weist mit Recht darauf hin, dafs wesentlich die graphischen Symbole es gewesen sind, welche die Hypothesen der Gleichwerthigkeit der Valenzen, der ausschliefslichen Behauptung von Structurverbindungen u. s. w. ins Leben gebracht haben.

J. F. Heyes[1]) führte in einem Aufsatze über Structur- und Molekülverbindungen aus, dafs es Verbindungen gäbe, in welchen der *Sauerstoff* als *vierwerthig* erscheine. Da allgemein die *Valenz* definirt werden müsse als der Quotient aus Atomgewicht durch das Aequivalentgewicht, letzteres aber veränderlich sei, während das Atomgewicht im Gegentheil eine unveränderliche Gröfse darstelle, so müsse aus diesem Grunde schon die Valenz veränderlich sein. Ist dies aber der Fall, so könnte das *Wasserstoffsuperoxyd*, welches mit dem *Baryumsuperoxyd* die gröfste chemische Aehnlichkeit zeigt, besser geschrieben werden $(H-\overset{\|}{O}-H)=O$, resp. das letztere $BaO=O$, als in gewöhnlicher Art $HO-OH$, weil das eine Atom Sauerstoff in diesen und ähnlichen Verbindungen leichter als das andere abzuspalten sei. In analoger Weise würde dann auch *Mangan*- resp. *Bleisuperoxyd* constituirt gedacht werden müssen, welche nicht minder leicht und namentlich gegenüber den fester constituirten Substanzen, als Zinnoxyd und Kieselsäure, eins ihrer Sauerstoffatome abgeben. So würde ferner durch diese Hypothese die Existenz von *Silberoxydul*, $Ag_4\equiv O$, von *Silbersuperoxyd*, $(Ag-\overset{\|}{O}-Ag)=O$, von *Quecksilberoxydul*, $Hg=O=Hg$, und *Kupferoxydul*, $Cu=O=Cu$, mittelst der angegebenen Schemata erklärt werden können. Die blaue, auf frischer Schnittfläche von *Kalium* an der Luft entstehende Oxydschicht dürfte

[1]) Phil. Mag. [5] **25**, 221 bis 237.

entsprechend gemäfs der Formel $K_4 \equiv O$ zusammengesetzt sein. In analoger Weise erklärte Er die sonst als *Molekülverbindung* angesehenen, beständigen Körper der organischen Chemie, z. B. d *Essigsäure*-Molekül, $C_4H_8O_4 = (CH_3-\overset{\|}{C}O-OH)=(CH_3-\overset{\|}{C}O-OH$ die *Chlorwasserstoffverbindung* des *Methyloxyds*, $(CH_3)_2O.HCl$ $= (CH_3)_2=O=(H,Cl)$. Auch die Verbindungen der *Metalloxyd* mit einander, als $K_2O.ZnO = K_2=O=O=Zn$ u. s. w., wie nich minder die Existenz von *Hydraten*, ja selbst die Constitutio von *Kohlenoxyd* $= C \equiv O$ und mehreres andere wurde von Ihr durch die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs erklärt.

Zu einer an Obiges sich anschliefsenden Abhandlung übe *Valenz*, *Werth* (Validity) und *rückständige Affinität* (residua affinity [2]) erörterte Derselbe [3]) hauptsächlich Fragen über de Wechsel der Valenz und Dahingehöriges. Er ist der Meinung dafs z. B. die Halogene (*Chlor*, *Jod*) sowohl ein- als auch drei werthig, der *Sauerstoff* (siehe oben) sowie *Tellur* nicht nur zwei sondern auch vierwerthig, wie nicht minder das *Platin* zwei- un vierwerthig fungiren können u. s. w. Allgemein ist Er ferne nicht geneigt, *Molekülverbindungen* anzuerkennen und anstat z. B. *Aluminiumchlorid* als Derivat des vierwerthigen Alumi niums anzusehen, construirt Er es ringförmig nach dem Schem

Al<—Cl=Cl—>Al (Ring: Al verbunden mit Cl ≐ Cl, Cl = Cl, Cl = Cl). Im Uebrigen ist Er der Meinung, dafs de chemische Werth eine Function der Temperatur sei, weshal z. B. Platin in der Hitze zwei-, bei gewöhnlicher Temperatu dagegen vierwerthig erscheine. Näher kann auf den Inhalt de sehr hypothetischen Abhandlung nicht eingegangen werden.

Auch R. Meldola [4]) brach eine Lanze für die Mehrwerthig keit des *Sauerstoffs*, die Er aus dem Studium der *α*- und *β-Azo naphtol*- resp. *-naphtalinderivate* [5]) ableitete. Ohne auf die Seiner Abhandlung discutirten Structurformeln der Azo-, Amid

[1]) Chlorwasserstoffsäure-Methyläther, Friedel, JB. f. 1875, 253. [2]) Dieser JB., S. 79. — [3]) Phil. Mag. [5] 25, 297 bis 311. — [4]) Phil. Ma [5] 26, 403 bis 413. — [5]) Vgl. Meldola, JB. f. 1883, 777 ff.; f. 1884, 8 und 822 ff.

azo- und Azimidoverbindungen der Naphtylamine und Naphtole näher eingehen zu können, sei hier nur erwähnt, dafs Er sämmtliche Beziehungen des *Benzolazo-β-naphtylamins*[1]) zu analogen Verbindungen und dessen Umsetzungsproducten ausdrücken zu können glaubt durch die Formel $C_{10}H_6{=}[-N-N(C_6H_5)-N(=H_2)-]$, in welcher also zwei dreiwerthige und ein fünfwerthiges Stickstoffatom „ringförmig“ mit einander verknüpft sind. Da nun mit diesem Körper das *Benzolazo-β-naphtol*[2]) durchaus analog constituirt betrachtet werden kann, so würde für letzteres die Formel $C_{10}H_6[-N-N(C_6H_5)-O(H)-]$, also die *Vierwerthigkeit* des Sauerstoffs folgen. — Auch Er sieht ferner wie Heyes (oben) die *Chlorwasserstoffverbindung* des *Methyloxyds*[2]) nicht als eine Molekülverbindung, sondern als eine Structurverbindung des Schema's $(CH_3)_2{=}O(H,Cl)$ resp. $(CH_3)_2{=}O{=}Cl-H$ an, nach welchem letzteren auch das *Chlor* die höhere Valenz = 3 besäfse. — Die *Chrysoïdine*[3]) führt Er, in Uebereinstimmung mit Obigem, auf die Typen $X{=}[-N-N(Y)-N(H_2)-]$ und $X{=}[-N-N(Y)-O(H)-]$ oder $X[{=}N-N(Y)-N(H_2){=}]$ und $X{=}[{=}N-N(Y)-O(H){=}]$ zurück. Ueberhaupt ist Er der Meinung, dafs in Kurzem der Lehre von der *Valenz* eine gröfsere Ausdehnung zu geben, resp. ihr eine erweiterte Anschauung zu Grunde zu legen sei.

R. Nasini und A. Scala[4]) veröffentlichten gegenüber den Resultaten, welche Klinger und Maafsen[5]) für die *Valenz* des *Schwefels* bei Ihren Untersuchungen über die *Sulfinverbindungen* erhalten hatten, eine Arbeit, in welcher Sie zur Ueberzeugung kamen, dafs die von Letzteren gezogenen Schlüsse nicht zutreffend seien. Sie wiederholten in Folge dessen die auch von Jenen nachgearbeiteten Versuche von Krüger[6]) und fanden Sie im Gegensatz zu Denselben, dafs allerdings zwei verschiedene *Chloroplatinate* der Formel $2(C_2H_5)_2CH_3SCl.PtCl_4$ existiren, welche Existenz auf die *Ungleichwerthigkeit* der vier Valenzen

---

[1]) *Benzoldiazo-β-naphtylamin*, JB. f. 1885, 1039 (Lawson). — [2]) Zincke und Bindewald, JB. f. 1884, 873; auch Liebermann, JB. f. 1883, 794. — [3]) JB. f. 1883, 762; auch JB. f. 1884, 816 (Flavoïdine). — [4]) Gazz. chim. ital. 18, 62. — [5]) JB. f. 1887, 1272 ff. — [6]) JB. f. 1876, 323 f.

des Schwefels hinweist. Sie bereiteten diese Salze nach d Vorschrift von Krüger; das eine derselben, von Letzter *Diäthylmethylsulfinplatinchlorid* genannt, krystallisirt wirkli und zwar nach den unten stehenden Messsungen von G. la Vall regulär (monometrisch), während das *Aethylmethyläthylsulf platinchlorid* dagegen (wie früher schon gefunden) nach De selben monokline Form zeigte. Auch wurde niemals eine U wandlung des einen Salzes in das andere wahrgenommen, sell wenn die Krystallisationen bei erheblich wechselnder Conce tration oder Temperatur vorgenommen wurden. Im Uebrig fanden Sie freilich die Schmelzpunkte der Chloroplatinate v schieden von den Krüger'schen (l. c.) Angaben, nämlich de jenigen des Diäthylmethylsulfinsalzes bei 205°, sowie den d Aethylmethyläthylsulfinsalzes bei 211 bis 212° (Krüger fa resp. 214° und 186°!); constatirten aber dennoch, Diesem gemä dafs beide Körper beim Schmelzpunkt sich zersetzten, wesh Sie der Verschiedenheit der Schmelzpunkte keinen grofsen We beimessen. — La Valle fand folgende Daten[1]: 1) Aeth methyläthylsulfinplatinchlorid. Krystallsystem monoklin; $a:b$ $= 1{,}15113 : 1 : 0{,}794745$; $\beta = 49^0\,17'\,56''$. Beobachtete Form (110), ($\bar{1}$11), (001), (010); Combinationen: (110) ($\bar{1}$11) (0((110) ($\bar{1}$11) (001) (010). Gemessene Winkel: (001) : (1 $= 60^0\,34'\,20''$, ($\bar{1}$11):(001) $= 55^0\,26'\,20''$, (110):(1$\bar{1}$0) $= 82^0\,13'\,2$ Eine Auslöschungsrichtung auf die Symmetrieebene ist fast n mal zur Kante (001), die spitze Bissectrix fast normal zu (10 Dispersion horizontal. Es sind dick-tafelartige Krystalle, n zwei parallelen Seiten des verticalen Prisma's ausgebildet u zugleich verlängert in der Richtung der Kanten, welche di mit der Basis bilden. 2) Diäthylmethylsulfinplatinchlorid. K stallsystem regulär. Combinationen: (100) (111). Gemesse Winkel: (111):(001) $= 54^0\,52'$, (001):(100) $= 90^0$, (111):(1 $= 70^0\,32'$. — Nasini und Scala sind im Uebrigen der M nung, dafs die Bestätigung der Krüger'schen Resultate ni etwa in dem Sinne aufzufassen wäre, als ob man es mit v

[1]) Vgl. Laird, JB. f. 1887, 1273.

schiedenen Molekulargruppirungen von Verbindungen des zweiwerthigen Schwefels zu thun hätte. Die Beständigkeit der in Rede stehenden Sulfinverbindungen und namentlich der Platinsalze weist Sie im Gegentheil auf die constante *Vierwerthigkeit* des Schwefels hin.

R. Lorenz[1]) veröffentlichte eine Arbeit über die *Valenz* des *Bors*. Er wiederholte zuerst die Versuche von Councler[2]) über *Boroxychlorid*, $BOCl_3$, nach welchen das Bor fünfwerthig erscheint. Um zu dem Ende völlig wasserfreies *Borsäureanhydrid* sich zu verschaffen, erhitzte Er Borsäure, die schon vorher geschmolzen war, in einem Platintiegel innerhalb eines hessischen Tiegels, der mit gebrannter Magnesia gefüllt war, im Kohlenfeuer zur Weifsgluth. Man erhält ein homogenes Glas, das vor dem Gebläse erweicht und danach ausgegossen werden kann. Als Pulver, selbst nicht durch Zerreiben in einem heifsen Mörser, liefs sich das so bereitete, wirklich wasserfreie Anhydrid nicht wasserfrei aufbewahren, da es in Folge seiner grofsen Hygroskopicität schon kurz nach der Ueberführung in ein trockenes Gefäfs sich wasserhaltig erwies; es wurde deshalb, um ohne vorhergehendes Mischen ein möglichst inniges Gemenge von Borsäureanhydrid und Kohle zu erhalten, mit letzterer Borsäure in berechneter Quantität gemischt, im Platintiegel über dem Gebläse entwässert, danach rasch in Stücke geklopft und unter den Exsiccator gestellt. Zur Einwirkung von Chlor auf dieses Gemisch verwendete Er ein Glasrohr, in welchem zunächst die Borsäure-Kohle zum ruhigen Flufs geschmolzen wurde. In der mit Schnee und Kochsalz abzukühlenden Vorlage condensirt sich, zweckmäfsig bei langsam geleitetem Gasstrom, eine gelbliche bis braune Flüssigkeit, die stark raucht und welche aus dem Wasserbade sowie aus einem trockenen Kölbchen zu destilliren ist. Hierbei ergab sich, dafs das Product kein Boroxychlorid enthielt, resp. sich dieses daraus nicht gewinnen liefs. Es destillirte reines Borchlorid, mit wenig Chlor gemengt, während im Kölbchen wesentlich Borsäureanhydrid neben Spuren von Perchlorbenzol

[1]) Ann. Chem. **247**, 226 bis 251. — [2]) JB. f. 1878, 230.

hinterblieb, welches letztere sich aus dem Gemisch heraus su
miren liefs. Die Menge des Rückstandes, zusammt derjeni
des Borchlorids, zeigte, dafs das Gesammtproduct ein aus B
Sauerstoff und Chlor bestehender Körper war, der etwa na
der Formel $B_8O_{11}Cl_2$ zusammengesetzt sein konnte. — Auch
vermeintliche Boroxychlorid aus Borsäureanhydrid und B
chlorid[1]) darzustellen, gelang nicht. Es wurde hierdurch
Product erhalten, aus welchem gleichfalls Borchlorid abdestill
werden konnte und das wesentlich nach der Formel $2BCl_3 . 7B_2$
zusammengesetzt erschien. Hiernach existirt weder ein *Boro
chlorid* der Formel $BOCl_3$ (Councler) noch BOCl (Gustavson l.
wonach vor Allem also die Fünfwerthigkeit des *Bors* zurüc
gewiesen werden müfste. — Endlich hat Lorenz noch Versuc
über die Existenz von *Borwasserstoff* ausgeführt. Er bestätig
diesbezüglich die Beobachtungen von Reinitzer[2]), dafs das a
Borsäure durch Kalium oder Natrium erhaltene amorphe B
wasserstoffhaltig ist, resp. die Wasserstoffverbindung des Bo
ein fester Körper. Der Wasserstoffgehalt desselben wurde dur
Glühen im Kohlensäurestrome erkannt, wobei 2 bis 3 Proc. Wass
stoff entwichen. Hierbei machte Er aufserdem die Beobachtu
dafs das *Bor* im amorphen Zustande die Eigenschaft besit
Kohlensäure zu reduciren.

W. Ostwald[3]) hat den aus früheren[4]) Untersuchungen n
Wahrscheinlichkeit sich ergebenden Satz, dafs die *Basicität* ei
Säure proportional ihrer *elektrischen Leitfähigkeit* bei gleich
Aenderung der Verdünnung ist, weiter verfolgt. Er untersuc
diesmal die *Natriumsalze* folgender Säuren: *Nicotinsäure* (β-Py
dincarbonsäure), *Chinolinsäure* (α-β-Pyridindicarbonsäure), *Phen
pyridindicarbonsäure*, *Pyridintricarbonsäuren* (COOH = 1, 2, 3 u
1, 2, 4), *Methylpyridintricarbonsäure* (COOH = 1, 2, 4; CH_3 =
Pseudoaconitsäure, *Pyridintetracarbonsäure* (COOH = 1, 2, 3,
Propargylentetracarbonsäure und endlich *Pyridinpentacarbonsäur*
Die Verdünnungen schwankten in den Grenzen zwischen

[1]) Vgl. Gustavson, JB. f. 1870, 285 (BOCl). — [2]) JB. f. 1881, 1176.
[3]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 901. — [4]) JB. f. 1887, 310 (Ostwal
312 (Walden).

und 1024 und betrug der Unterschied Δ der Leitfähigkeit im Mittel für die einbasische Säure = 10,4; für zweibasische Säuren = 19,0 (Mittel der obigen Reihenfolge der Säuren nach aus 19,8 und 18,1) = 2 × 9,5; für dreibasische = 30,2 (Mittel aus 31,0, 29,4, 30,8 und 29,6) = 3 × 10,1; für vierbasische = 41,1 (Mittel aus 40,4 und 41,8) = 4 × 10,3 und endlich für die fünfbasische Säure = 50 = 5 × 10,0. Es scheint mithin die Messung der Leitfähigkeit des Natriumsalzes bei verschiedenen Verdünnungen ein sicheres Mittel zu sein, die Basicität einer Säure (NB. einer genügend starken, durch Wasser nicht zersetzbaren) zu erkennen.

In einer neueren Mittheilung [1]) über die *Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten* zeigte L. Henry [2]) lediglich an, dafs Er mit neuen, dahin gehörigen Experimentaluntersuchungen beschäftigt sei.

J. A. Groshans [3]) veröffentlichte eine Abhandlung über die Prout'sche *Hypothese*, in welcher Er zum Schlusse kam, dafs, wenn z. B. die Molekulargewichte von Aethyläther und Propionsäure mit den entsprechenden Molekulargewichten (C = 11,97; O = 15,96; H = 1) 73,84 und 73,83 als identisch betrachtet würden (= 74), man demgemäfs schreiben könnte C + 4 = O = 16, resp. 4 C = 3 O aus diesen und ähnlichen Ableitungen; demgemäfs Kohlenstoff und Sauerstoff als ganze Zahlen zu nehmen seien. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, mithin die gröfste Anzahl der *organischen Verbindungen*, würden daher wenigstens die Prout'sche Hypothese realisiren.

Die Definition von *chemischem Atom* (resp. chemischem *Element*) nach A. Grünwald [4]) als einen Complex zahlreicher, beweglicher Theilchen, die jedoch durch chemische Kräfte nicht aus einander gerissen werden können, ist auch in ein anderes Journal [5]) übergegangen.

A. Häusler [6]) zufolge läfst sich nachweisen, dafs, wenn man

---

[1]) Vgl. JB. f. 1886, 34. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 15, 333. — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 358 bis 364. — [4]) JB. f. 1887, 344; siehe auch das daselbst citirte Original (Monatsh. Chem.), sowie Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 1158. — [5]) Chem. News 58, 309. — [6]) Ann. Phys. Beibl. 12, 619.

den *Atomen* eine rotirende Bewegung um eine durch ihren Mittelpunkt gehende Axe zuschreiben darf, man unter gewissen Voraussetzungen nicht minder annehmen kann, es werde hierdurch ein jedes Atom zu einem Centrum zweier Kräfteactionen, die zwar gleich, aber entgegengesetzt gerichtet sind. Diese letzteren bilden mithin die mechanischen Grundlagen der anziehenden und abstofsenden *Molekularkräfte*. Ueber die *Atome* selbst entwickelte Er dann eine Theorie, die im Allgemeinen wohl mit der ursprünglichen (Dalton'schen), sowie mit derjenigen Lehre, wie sie sich hieraus im Laufe der Zeit entwickelt hat, identificirt werden könnte. Indefs definirte Er den Begriff der *Kraft* mittelst folgender drei Postulate, von denen 3) und vielleicht auch 1) sich nicht völlig in die herrschenden Anschauungen einreihen dürften: 1) Kraft existirt nur in Verbindung mit Materie; 2) die Summe der im Universum vorhandenen Kraft bildet ein unzerstörbares Ganzes, welches weder vermehrt noch vermindert werden kann; 3) es giebt nur eine Art von Kraft; ihre Wirkung kann nur in geradlinig fortschreitender Bewegung bestehen, deren Geschwindigkeit direct proportional ist der Gröfse der mit einer Materie verbundenen Kraft und umgekehrt proportional dem Producte aus Quantität und *Masse* der die Kraft aufnehmenden Materie. Aus diesen und anderen hieraus fliefsenden Hypothesen folgerte Er u. A. dann auch, dafs aus den in die Verlängerung der Rotationsaxe fallenden Richtungen eine nach dem Mittelpunkte des Atoms hinwirkende Kraft (Anziehung), dagegen eine von dem Mittelpunkte desselben aus wegwirkende Kraft (Abstofsung) nach allen mit der Rotationsaxe rechte Winkel bildenden Richtungen zur Entstehung gelangt.

A. Michael [1]) gab eine eingehende Kritik der Hypothese von Wislicenus [2]) resp. van't Hoff [3]) über die räumliche *Lagerung der Atome* im Molekül, an der Hand experimenteller Thatsachen. Er zeigte an einer Reihe von Beispielen, nämlich der isomeren *Monochlor*- und *Monobromcrotonsäuren*, der Sub-

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 38, 6 bis 39. — [2]) JB. f. 1886, 35. — [3]) JB. f. 1875, 9.

stitutionsproducte der *Zimmtsäuren*, der *Cumar-* und *Cumarinsäure*, der *Lactone*, der *Fumar-* und *Maleïnsäure*, sowie ihrer Substitutionsproducte, dafs entweder diese Isomerien sich ebenso gut nach den alten Structurlehren deuten lassen, oder auch, dafs nichts Bestimmtes über die angebliche „Lagerung“ erfahren wird, oder endlich, dafs die Hypothese gar nichts über die wirkliche Configuration des betreffenden Gebildes aussagt. Auch führte Er aus, dafs eine Reihe unwahrscheinlicher Annahmen gemacht werden müfsten, um einige Isomeriefälle der Wislicenus-van't Hoff'schen Hypothese zu subordiniren.

Gegenüber der Forderung von Lossen[1]), vor der Frage nach der „Lagerung der *Atome* im Raume“ diejenige nach der Lagerung der *Affinitätseinheiten* im Raume zu erörtern, hebt J. Wislicenus[2]) mit Recht hervor, dafs Vorstellungen über die Gestalt der Atome und die Lage ihrer chemischen Wirkungssphären heute noch sehr unbestimmte seien (und wahrscheinlich auch ewig bleiben werden; *F.*). Dagegen erkennt Er die andere Forderung Lossen's an, Configurationen der elementaren *Atome* in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen und nicht mehr (woraus das Wort und der Begriff entstand) dieselben als materielle Punkte zu betrachten. „Man wird nicht umhin können“, so führt Er aus, „sie (die Atome) als räumliche Gebilde sich vorzustellen und den Sitz der chemischen Wirkungseinheiten bei den mehrwerthigen Elementaratomen in verschiedene Gegenden dieser räumlichen Gebilde zu verlegen.“ Wenn nun aber (wie Wislicenus selbst einräumt), die „Dinge, mit denen wir Chemiker operiren“, Moleküle und nicht Atome sind, so dürften auch wohl Hypothesen über Gestalt u. s. w. der letzteren à priori als ausgeschlossen zu betrachten sein. Denn es würden sich aus den Begriffen: Krystallmolekül, Molekül, Atom mit Gestalt und räumlich entfernten Attractionscentren, sowie eigentliches Atom (materieller Punkt) soviel Neben- und Abwege ergeben, dafs der gerade Pfad der Erkenntnifs an der Hand unserer altbewährten atomistischen Hypothese nicht mehr zu erkennen wäre (*F.*).

---

[1]) In der JB. f. 1887, 4 erwähnten Abhandlung. — [2]) Ber. 1888, 581.

K. Auwers und V. Meyer[1]) haben sich mit der experimentellen Lösung der Frage befafst, ob nicht die *van't Hoff-Wislicenus'sche Hypothese*[2]) derart zu erweitern wäre, dafs Körper, die aus zwei (Haupt-)Kohlenstoffatomen bestehen, von welchen ein jedes mit einer Valenz an das andere, mit den drei übrigen Valenzen aber, statt an verschiedene, vielmehr an gleichartige Atomcomplexe (Radicale) gebunden sind; dafs solche Körper nicht minder wie die mit „asymmetrischen" Kohlenstoffatomen behafteten in verschiedenen (structuridentischen) Modificationen existiren können. Ist die Existenz solcher Isomeren nachzuweisen, so ist nach Ihnen „damit bewiesen, dafs aufser der von van't Hoff und Wislicenus angenommenen, freie, d. h. auch entgegengesetzte Rotation gestattenden Verkettung einfach gebundener Kohlenstoffatome noch eine zweite Art der einfachen Bindung existirt, bei welcher jene freie Beweglichkeit aufgehoben und eine Rotation der beiden Kohlenstoffatome um eine gemeinsame Axe in verschiedenartigem Sinne nicht mehr möglich ist". Sie fanden nun diesbezüglich, dafs zwei isomere *Dioxime des Benzyls* der Formel C_6H_5-C(NOH)–C(NOH)–C_6H_5 existiren, somit die Existenz derselben „eine Abweichung von dem Satze statuirt, dafs bei Configurationen mit zwei einfach gebundenen Kohlenstoffatomen nur dann Isomerie möglich ist, wenn dieselben durch freie Rotation um die in der Richtung der verbindenden Affinität liegende Axe nicht in identische Lagen gebracht werden können". Ohne Configuration, mithin einfacher, würde aber die Isomerie derartiger Verbindungen durch Annahme der *Ungleichwerthigkeit* der *Kohlenstoffvalenzen*[3]) zu erklären sein (*F.*). — Die isomeren *Benzildioxime* wurden auf folgende Art gewonnen. Man löst Benzil in wenig heifsem Methylalkohol auf, fügt etwas mehr als die zur Bildung eines Dioxims nothwendige Menge von chlorwasserstoffsaurem Hydroxylamin nebst ein paar Tropfen Salzsäure hinzu und digerirt 1 bis 1½ Stunden lang auf dem Wasserbade, wonach die Ausscheidung des *α-Benzil-*

---

[1]) Ber. 1888, 784 bis 817; siehe auch die Berichtigung daselbst, S. 1268. — [2]) JB. f. 1875, 9; f. 1886, 35. — [3]) Fittica, JB. f. 1878, 382.

dioxims [1]) in Form eines schweren, weifsen, krystallinischen Pulvers beginnt, welches zur Reinigung nur mit Alkohol (in welchem es fast unlöslich ist) ausgekocht und ausgewaschen zu werden braucht. Zur völligen Abscheidung dieses Körpers ist indefs längere Zeit hindurch zu digeriren, derart, dafs alle zwei Stunden die entstandene Menge desselben abfiltrirt und das Filtrat mit einem kleinen Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat wiederum erhitzt wird. Dampft man sodann, wenn nur noch wenig mehr von diesem Körper zur Abscheidung kommt, die Mutterlauge stärker ein, so scheidet sich das *Isomere* (*β-Benzildioxim*) in Form einer in Alkohol erheblich leichter löslichen Verbindung aus, die bereits von Goldschmidt [2]) beobachtet wurde. Um dieselbe von Nebenproducten (hauptsächlich etwas Monoxim) zu trennen, resp. zu reinigen, digerirt man das Rohproduct, nachdem es einmal umkrystallisirt worden war, einige Zeit mit Alkohol und überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin und krystallisirt von Neuem aus wenig heifsem, starkem Alkohol um, wonach sich aus dem Filtrat reines β-Dioxim ausscheidet (Ausbeute 80 Proc. α-Dioxim und 10 Proc. β-Dioxim). Zweckmäfsig läfst sich auch das α-Derivat in das Isomere dadurch verwandeln, dafs man dasselbe mit 3 Thln. Alkohol mehrere Stunden lang im Rohre auf 170 bis 190° erhitzt; man erhält dann fast quantitative Ausbeuten an *β-Dioxim*. Dem früher hierüber Mitgetheilten ist hinzuzufügen resp. zu berichtigen, dafs dieser bei 206 bis 207° schmelzende Körper in heifsem Wasser etwas, in Aether und Eisessig leicht, ziemlich in Alkohol löslich ist. Von letzterem lösen 10000 Thle. bei 17° 1526 Thle. β-Dioxim. Das *α-Dioxim* (Schmelzpunkt 237°, unter Zersetzung) ist in Wasser nicht, fast nicht in Eisessig, Aether und Alkohol löslich. 10000 Thle. des letzteren lösen bei 17° 5 Thle. der Verbindung. Die β-Verbindung ist die stabilere Form, in welche sich das α-Dioxim, wie oben angegeben, verwandeln läfst, während die umgekehrte Reaction nicht gelingt. Neben der durch Alkohol auszuführenden

---

[1]) *α-Diphenylglyoxim*, JB. f. 1883, 988 f. — [2]) *β-Diphenylglyoxim*, JB. f. 1883, 989.

Umwandlung läfst sich dieselbe auch durch Erhitzen des α-Dioxims mit Wasser auf 200°, durch Acetylchlorid beim Zusammenbringen in gewöhnlicher Temperatur und Kochen (nach einigen Stunden) mit verdünnter, wässeriger Natronlauge, sowie endlich durch Einleiten von trockener Salzsäure in den mit Eisessig (10 Thln.) und Acetanhydrid (2 Thln.) übergossenen Körper (so lange, bis das Oxim in Lösung gegangen) bewirken. Diese letztere wird danach bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt, und erfolgt die Abscheidung des β-Dioxims aus derselben sodann in einem bis zwei Tagen. — Zur Erörterung der Constitution dieser Isomeren ist zunächst noch zu merken, dafs beide durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre fast quantitativ in *Benzil* neben salzsaurem Hydroxylamin gespalten werden, jedoch in verschieden grofser Zeitdauer, da 0,3 g des α-Dioxims derart in 9 bis 10 Stunden völlig, die gleiche Menge des β-Dioxims aber selbst nach 12 Stunden noch nicht gänzlich zersetzt war. Hiernach enthalten beide Isomere den Benzilrest $C_6H_5-\overset{||}{C}-\overset{||}{C}-C_6H_5$. Um ferner zu prüfen, ob neben der Isonitroso- auch eine wahre Nitrosogruppe in dem einen dieser Körper vorkomme, so wurden, nachdem zuerst mit Methyljodid und Alkali *ätherartige* Verbindungen daraus dargestellt waren (von denen die *α-Verbindung* bei 163°, die *β-Verbindung* zwischen 120 und 130° schmolz), Acetylgruppen in die Oxime eingeführt. *α-Diacetyldiphenylglyoxim*, $C_{18}H_{16}N_2O_4$, entsteht durch Kochen des α-Dioxims mit der zwei- bis dreifachen Menge Essigsäureanhydrid während einiger Augenblicke; beim Erkalten der Reactionsmasse scheidet es sich dann (in quantitativer Ausbeute) in kurzen, dicken, rechtwinkeligen, glasglänzenden Prismen aus, die man auch bei gewöhnlicher Temperatur (durch Hinstellen der Masse während 12 bis 24 Stunden) erhalten kann. Dieselben schmelzen bei 147 bis 148°, sind in Wasser nicht, schwer löslich in kaltem Alkohol sowie Eisessig (1000 Thle. des letzteren lösen bei 15° circa 17 Thle. davon), und kaum löslich in Aether. Das isomere *β-Diacetyldiphenylglyoxim* gewinnt man in gleicher Weise aus dem β-Dioxim; es schmilzt bei 124 bis 125°, ist gegenüber dem α-Derivat leicht löslich in kaltem Alkohol sowie Eisessig und zeigt feine Nadeln in kugeligen Aggre-

n, selten derber ausgebildete Krystalle. Die Existenz dieser bindungen sagt somit aus, dafs sowohl α- als *β-Benzildioxim* wei durch Säuren vertretbare Wasserstoffatome, mithin wahrinlich zwei Isonitrosogruppen enthalten; auch gelang es, den Acetylderivaten durch Behandeln mit Alkalien mit htigkeit die Oxime zu regeneriren, und zwar sowohl bei gelicher Temperatur als durch kurzes Erhitzen. Dafs von den pern zwei isomere Diacetylderivate existiren, beweist im rigen, wie die Existenz der folgenden Substitutionsproducte, dieselben nicht mit einander physikalisch isomer sind. Es lten demzufolge noch je zwei verschiedene Dipropionyl- sowie obutyrylderivate erhalten werden, und zwar einfach durch kochen mit der zwei- bis dreifachen Menge des Säureanhy-s. *α-Dipropionyldiphenylglyoxim*, $C_{20}H_{20}N_2O_4$, schied sich derart länzenden, dünnen, in Alkohol ziemlich, in Aether und Eis- leicht löslichen Blättchen aus, mit dem Schmelzpunkt 103 104°; das *β-Dipropionyldiphenylglyoxim* zeigt weifse, derbe, fwinkelige Prismen, die in kaltem Alkohol wenig, in Aether lich, in Eisessig mäfsig löslich sind und bei 121° schmelzen; *iisobutyryldiphenylglyoxim*, $C_{22}H_{24}N_2O_4$, glänzende, flache, bei 121 122° schmelzende Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol, Aether Eisessig; das isomere *β-Diisobutyryldiphenylglyoxim* bildet ie, dicke, quadratische Prismen, die von Alkohol sowohl als ier und Eisessig leicht aufgenommen werden und den Schmelzkt 88 bis 89° zeigen. — Zur weiteren Aufklärung der Strucder in Rede stehenden Verbindungen liefsen Auwers und er Kaliumferricyanid gegen das *α-Dioxim* reagiren, um das rt entstehende Product mit dem aus dem Isomeren erhaltenen melzpunkt 114°) zu vergleichen, welchem letzteren von eff [1]) die Structurformel $C_6H_5-C=N-O-O-N=C-C_6H_5$ gegeben len war. Sie fanden nun, dafs der gleiche Körper entstand [2]),

[1]) JB. 1886, 1676 f. (*β-Diphenylglyoxim*). — [2]) Als Nebenproduct ent- allerdings eine sehr geringe Menge eines in Alkohol unlöslichen, aus sig zu reinigenden Körpers, welcher oberhalb 360° schmolz und dem empirische Formel $C_{28}H_{20}N_2O_2$ gegeben wurde; er krystallisirte in en, glänzenden Nadeln.

wenn α-Benzildioxim nach dem Auflösen in kalter, verdünnt Natronlauge mit einer wässerigen Lösung von Kaliumferricyani die mit ein paar Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht wa bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Umschütteln verset wurde. Zur Reinigung ist der entstehende Niederschlag nach de Absetzenlassen (welches längere Zeit in Anspruch nimmt) abz filtriren, mit Wasser zu waschen und aus Alkohol wiederho unter Zusatz von Kohle, umzukrystallisiren. Die Bildung d gleichen Oxydationsproductes aus dem α- resp. β-Dioxim set allerdings die gleiche Structur für letztere voraus, sobald d erstere als einfaches Derivat derselben betrachtet werden kan Um dies zu entscheiden, unterwarfen Sie dasselbe der Reducti mit Jodwasserstoff (3 bis 4 Thln. Säure vom Siedepunkt 127 und rothem Phosphor (1 Thl.) im Rohre bei 190 bis 210° (9 b 10 Stunden lang); Sie erhielten dadurch *Dibenzyl*, welches letzte zur Identificirung noch in das Dinitroderivat (Schmelzpunkt 17 bis 178°) verwandelt wurde; womit also die Voraussetzung d Structuridentität von α- und *β-Benzyldioxim* im bejahenden Sin entschieden ist. Weitere Versuche, um den Koreff'schen Körp $C_6H_5-C=NO-ON=C-C_6H_5$ (l. c.) lediglich zu dem α-(resp. β-) Benzi dioxim zu reduciren, hatten keinen Erfolg. — Ferner waren Versuch einen Körper der Structurformel $[C_6H_5,(OH)N-]=C-C=[-N(OH$ $C_6H_5]$, in welchem also statt der Gruppen C=N(OH) diejenige der Constitution (–C–C–)=N(OH) sich vorfinden, aus *Stilbenbromi* mittelst Hydroxylamin (und danach salpetriger Säure) darzu stellen, erfolglos, da Hydroxylamin das Stilbenbromid entwede unverändert liefs, oder zu Stilben selbst reducirte. Ebensowen liefs sich ein Resultat durch Zusammenbringen von Stilbe bromid mit *Amylnitrit* in Gegenwart von Natriumalkoholat e zielen; hierbei trat überhaupt keine Reaction ein. Auch *Is benzil*, welches allerdings, aber nur beim Erhitzen im Rohre a 140 bis 150°, mit Hydroxylaminchlorhydrat bei Gegenwart v Alkohol reagirte, lieferte damit augenscheinlich nur β-Benzi dioxim, eine Thatsache, welche für die zunächst vor sich gehen Umwandlung von Isobenzil in *Benzil* spricht. — Sodann wurd

die isomeren *Benzildioxime* zur Ueberführung in die Anhydride mit Wasser im Rohre mehrere Stunden lang oberhalb 200° erhitzt; man erhält dadurch in jedem Falle ein dickes, braunes, bald erstarrendes Oel, resp. sogleich eine derartig aussehende Krystallmasse, welche aus heifsem Alkohol mit Hülfe von Thierkohle umzukrystallisiren ist. Dieses Product ist, obwohl aus den beiden Isomeren gewonnen, in jedem Falle der gleiche Körper: *Benzildioximanhydrid*, $C_{14}H_{10}N_2O$ [1]), welcher in derben, flachen, fadenförmig verwachsenen, bei 94° schmelzenden Nadeln erscheint, die in kaltem Alkohol mäfsig, in Aether und Eisessig leicht löslich und gegen Alkalien, Salzsäure, Jodwasserstoff und Phosphor selbst bei höherer Temperatur beständig sind (vgl. indefs unten). Es scheint im Uebrigen dieses Anhydrid sich direct nur aus dem β-Benzildioxim zu bilden, da nachweislich ein Reactionsproduct aus α-Benzildioxim, welches bei niederer Temperatur (170 bis 185°), obwohl 10 Stunden lang, mit Wasser behandelt worden war, kein Anhydrid, sondern neben der gröfsten Menge von unangegriffenem α-Oxim eine kleine von β-Oxim aufwies; indefs das letztere, wenn es der gleichen Behandlung direct unterworfen wurde, etwas, wenn auch nicht viel Anhydrid bildete. Leichter als auf beschriebene Weise entsteht dieses Benzildioximanhydrid bei Anwendung der Diacetyldioxime, wenn man dieselben einige Stunden mit Alkohol auf 170 bis 190° erhitzt; wird es andauernd (mindestens 10 Stunden lang) mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 230° behandelt, so erhält man daraus *Dibenzyl*. — α-Benzildioxim giebt ebensowenig wie das β-Derivat mit concentrirter Schwefelsäure in glatter Weise das Anhydrid, vielmehr bei Wasserbadwärme neben sehr wenig desselben hauptsächlich den bereits von Beckmann [2]) beobachteten Körper vom Schmelzpunkt 110°. Derselbe geht auch durch Jodwasserstoff und Phosphor nicht in Dibenzyl, sondern vielmehr in Benzoësäure über, wodurch es sehr wahrscheinlich ist, dafs die Einwirkung der Schwefelsäure eine Atomumlagerung im *α-Benzildioxim* hervor-

---

[1]) Demselben wird die Configuration $C_6H_5-\overline{C=N-O-N=C}-C_6H_5$ beigelegt. — [2]) JB. f. 1887, 1155 (Günther und Beckmann).

gerufen hat. Mit *β-Benzildioxim* gelang dagegen die Bildung dieses bei 110° schmelzenden Körpers nicht. — Endlich wurde noch mit Hülfe der Raoult'schen Methode [1]) constatirt, dafs die *Molekulargröfse* beider Benzildioxime die gleiche sei; statt der letzteren selbst kamen hierfür ihre Diacetylderivate in Anwendung.

J. Wislicenus [2]) hat in Gemeinschaft mit A. Blank Seine [3]) Hypothese der *Lagerung der Atome im Raume* von einigen Gliedern der *Stilben*gruppe erörtert. Sie gingen in Ihren Untersuchungen von *Benzoïn* aus, welches Sie zunächst der Reduction unterwarfen. Als dasselbe (60 g) in Lösung von Eisessig (400 g) auf dem Wasserbade mit Zinkstaub (120 g, nach und nach, innerhalb zwei Stunden, einzutragen) behandelt wurde, ging es wesentlich in das von Zagoumeny [4]) untersuchte Reductionsproduct $C_{28}H_{26}O_2$ (*Desoxybenzoïnpinakon*) über; daneben entstanden gröfsere Mengen von Desoxybenzoïn und geringere von Stilben, sowie endlich ein *isomeres* Desoxybenzoïnpinakon, welches sehr schwierig von dem damit zusammenkrystallisirenden bekannten Desoxybenzoïnpinakon zu trennen war. Dieses bildet nämlich mit jenem Nadeln vom Schmelzpunkt 155 bis 160°, welche sich abscheiden, wenn man das vom Zinkstaub abfliessende Rohproduct mit Wasser fällt, zu der hierdurch gewonnenen, mit einem Oel durchtränkten Krystallmasse dasjenige Oel hinzugiebt, welches aus dem Filtrate von der letzteren (mittelst nicht völligem Neutralisiren mit Soda und Ausschütteln mit Aether) gewonnen werden kann, beide, Krystallmasse und Oel, mit nicht zu wenig Aether gut durchschüttelt und das Filtrat nach dem Auswaschen des Ungelösten (welches letztere wesentlich das bekannte Desoxybenzoïnpinakon vorstellt), bis dasselbe oberhalb 200° schmilzt, verdunsten läfst. Aus der Mutterlauge dieser Nadeln liefsen sich Stilben und Desoxybenzoïn gewinnen; um dieselben in ihre Componenten (die isomeren Desoxybenzoïnpinakone) zu zerlegen, mufs man sie in überschüssigem Aceton

---

[1]) JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56. — [2]) Ann. Chem. **248**, 1. — [3]) JB. f. 1886, 35. — [4]) JB. f. 1872, 382, woselbst der Name Sagumenny steht.

lösen und die Lösung mehrere Tage lang sich selbst überlassen. Es scheiden sich dann allmählich zwei Arten von Krystallen ab: 1) warzenförmig gruppirte oder büschelförmig vereinigte feine Nadeln und 2) langgestreckte, kleine Blättchen, aus denen bei zunehmender Dicke Prismen hervorgehen. Die feinen Nadeln lieferten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aceton und Alkohol ein constant bei 172° schmelzendes Product: das *isomere β-Desoxybenzoïnpinakon*. Dasselbe krystallisirt aus seinen Lösungsmitteln stets in Nadeln, während die unter 2) erwähnten Blättchen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 213° schmolzen (und das bekannte, obige *α-Desoxybenzoïnpinakon* repräsentiren) entweder als solche oder als Prismen erscheinen. Das neue Isomere löst sich in Alkohol schwierig [zu 0,7 bis 0,8 g [1]) in 100 g]; da dasselbe seiner Entstehung und den Eigenschaften nach als ein Pinakon betrachtet werden mufs, so geben Wislicenus und Blank ihm die gleiche Structurformel wie seinem Isomeren und erklären die Isomerie durch das Vorhandensein zweier „asymmetrischer“ Kohlenstoffatome im Molekül, wodurch „ohne Schwierigkeiten“ die räumlich verschiedene Lagerung der Gruppen $C_6H_5CH_2$, C_6H_5 und OH des Moleküls $(C_6H_5CH_2, C_6H_5, OH)\equiv C-C\equiv(C_6H_5CH_2, C_6H_5, OH)$ = Desoxybenzoïnpinakon sich ergeben soll. Beide Körper (α- und β-Desoxybenzoïnpinakon) erleiden die gleiche Zersetzung beim Erhitzen, wie es Zagoumeny (l. c.) für den einen angegeben hat, nämlich in Desoxybenzoïn und Toluylen-(Stilben-)hydrat. — Ferner wurde von Ihnen die Einwirkung von Zink auf Tolantetrachlorid [2]) wiederholt, um die von Zinin [3]) derart gewonnenen isomeren *Tolandichloride* näher zu untersuchen. Für die letzteren ergab sich die gleiche Molekulargröfse, sowohl nach der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere bei 360° als auch nach der Raoult'schen Methode [4]). Behandelt man das Tetrachlorid mit Zink bei 130° in siedender, amylalkoholischer Lösung, so erhält man quantitative

---

[1]) Im Original steht Th. (?F.). — [2]) Nach Onufrowicz resp. Hanhart gewonnen (JB. f. 1884, 576, resp. f. 1882, 445). — [3]) JB. f. 1871, 460, wo statt Tolantetrachlorid der Name Benzyltetrachlorid gebraucht ist; vgl. auch Lachowitz, JB. f. 1884, 1056. — [4]) JB. f. 1885, 41 f., 97 f.; f. 1886, 56.

Ausbeuten an Dichlorid, während bei niederer Temperatur (20 resp. 80°), sowie in Aethylalkohol dieselben sich verringern; für den Procefs mit Amylalkohol lösten Sie 20 g Tetrachlorid in 200 g Amylalkohol, erhitzten bis zum Kochen, trugen allmählich 8 g Zinkstaub ein, kochten noch 20 Minuten lang, filtrirten in einen Fractionskolben, destillirten den Amylalkohol gröfstentheils ab und schüttelten das zurückbleibende Oel mit Wasser durch, wobei es zu einer Krystallmasse erstarrte. Durch Umkrystallisiren derselben aus heifsem Amylalkohol (150 ccm) fiel zunächst die Hauptmenge des hochschmelzenden Chlorides (das aus Benzol umzukrystallisiren ist) aus, welches aber nicht (nach Zinin) bei 153°, sondern bei 143° schmolz. Zur Gewinnung des niedrig schmelzenden Chlorides wurde das Filtrat nunmehr verdampft, durch Abkühlen und Schütteln zum schnellen Krystallisiren gebracht, der Krystallbrei ungefähr 24 Stunden hindurch der Ruhe überlassen, dann mit circa 150 ccm Amylalkohol geschüttelt, rasch auf ein Filter gegossen und so lange ausgewaschen, bis der Schmelzpunkt des Filterrückstandes 143° betrug. Das Filtrat liefsen Sie auf 50 ccm abdunsten, wonach sich das Isomere vom Schmelzpunkt 63° in Nadeln ausschied. Aus der Mutterlauge hiervon lassen sich dann noch auf die obige Weise mehr davon gewinnen, immer mit der Vorsicht, dafs man behufs Abscheidung des höher schmelzenden Chlorides längere Zeit die verdampfte Masse stehen läfst. Endlich müssen die letzten Nadeln noch mit Wasser (zur Entfernung von etwas Zinkchlorid) ausgewaschen und mit Aether ausgezogen, und mufs die Gesammtmenge derselben nach dem Trocknen im Exsiccator aus Benzol umkrystallisirt werden. Derart erhielten Sie aus 20 g Tetrachlorid von dem bei 143° schmelzenden Dichlorid (nach Wislicenus *plansymmetrisches Tolandichlorid*) 5,4 bis 5,54 g, von den bei 63° schmelzenden Nadeln (*axialsymmetrisches* Dichlorid) 9,7 bis 10,0 g. Insbesondere wurde aufserdem nachgewiesen, dafs bei steigender Temperatur (also unter Anwendung von Amylalkohol gegenüber Alkohol) die Ausbeute an plansymmetrischem Dichlorid zunimmt. — Hält man obige Vorschrift nicht genau ein, wendet man also etwa zu wenig Zinkstaub an, verdünnt zu erheblich oder erhitzt kürzere

Zeit, so bildet sich neben den Dichloriden ein wenig *Tolanhexachlorid*, $C_{28}H_{20}Cl_6$, eine farblose, anscheinend rhombisch krystallisirende, in Warzen sich abscheidende, bei 150° schmelzende Substanz, die nicht unzersetzt flüchtig ist. Dieselbe läfst sich auch durch Erhitzen eines Gemisches gleicher Moleküle Tolantetrachlorid und dem Dichlorid vom Schmelzpunkt 143° mit der 30fachen Menge Alkohol bis zur Lösung des Ganzen gewinnen; beim Erkalten der Reactionsmasse scheidet sie sich mit obigen Eigenschaften aus. Das isomere, bei 63° schmelzende Tolandichlorid liefert dagegen eine solche Vereinigung nicht. Uebrigens zeigte das Tolanhexachlorid nach der Raoult'schen Methode der Molekulargewichtsbestimmung (l. c.) nur die Hälfte der geforderten Gröfse = $C_{14}H_{10}Cl_3$.

G. Johnstone Stoney[1]) schrieb einen Aufsatz über „das logarithmische Gesetz der *Atomgewichte*", welcher im Auszuge nicht gebracht werden kann.

B. Brauner[2]) plädirte für Annahme des *Atomgewichts* von *Sauerstoff* = 16 als constant. Er unterzog sich der Mühe, zu zeigen, dafs, bei Annahme von H = 1 und wechselnden Werthen von Sauerstoff, die nach letzterem (O schwankend in den Grenzen von 16,01 bis 15,869) berechneten Werthe der Metalle mit höherem Atomgewicht (als z. B. Antimon und Uran) erheblichen Schwankungen unterliegen, so dafs danach die Atomgewichte nicht mehr als „Constanten der Natur" gelten können.

Im Anschlufs an die Arbeit von Scott[3]) über die Bestimmung des *Atomgewichts* von *Sauerstoff* durch die Synthese des *Wassers* aus den Elementen, veröffentlichte E. W. Morley[4]) eine Abhandlung über den gleichen Gegenstand, ohne indefs wirkliches Beobachtungsmaterial zu bringen. Er erging sich des Breiteren über die Vorsichtsmafsregeln, welche erforderlich sind, um reine und trockene Gase zu erhalten, und gab hierfür einen geeigneten *Apparat* an, über welchen die Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen.

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **44**, 115; Chem. News **57**, 163. — [2]) Chem. News **58**, 307. — [3]) JB. f. 1887, 386. — [4]) Am. Chem. J. **10**, 21.

E. H. Keiser[1]) hat Seine[2]) Versuche zur Bestimmung d *Atomgewichts* von *Sauerstoff* durch Verbrennen des aus Palladiu wasserstoff entbundenen *Wasserstoffs* ausführlich veröffentlic Folgendes dürfte nachzutragen sein: Zunächst constatirte auf das Sorgfältigste, dafs *Palladium* bei Temperaturen sel unterhalb 400° weder Sauerstoff noch Stickstoff binden ka Wird das Metall mit Wasserstoff, welcher etwas Stickstoff enth behandelt, so bleibt letzterer völlig unabsorbirt, ja es bildet si nicht einmal Ammoniak, auch nicht in Spuren, und kann der den Gefäfsen verbleibende Stickstoff einfach durch eine Lu pumpe daraus entfernt werden. Wirkt andererseits zuglei Luft mit dem Wasserstoff auf Palladiumblech ein, so wird ebe sowenig Stickstoff wie auch Sauerstoff durch das Metall gebund allein der letztere bildet unter diesen Umständen mit dem vo handenen Wasserstoff Wasser. Dieses läfst sich nun zwar nic völlig mittelst der Luftpumpe austreiben, jedoch, nachdem die gewirkt (wesentlich für die Entfernung des im Gefäfse ve bliebenen Stickstoffs), kann man die Spuren Feuchtigkeit leic durch Ueberleiten des nunmehr zu entwickelnden Wassersto über Phosphorpentoxyd in einer U-Röhre aus gewogenen Meng *Palladiumwasserstoff* zurückhalten resp. bestimmen. Für die B reitung und Zersetzung des letzteren construirte Er einen beso deren *Apparat*, in welchem sorgfältig gereinigte Palladiumfol die vorher im Vacuum zur hellen Rothgluth erhitzt war, Antheilen von 140 g verarbeitet werden konnte. Das verwende Zink (zur Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure) war re und arsenfrei, und wurde der entbundene Wasserstoff durch a) e Gemisch von Bleihydroxyd und Kali, b) eine concentrirte, m Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Permanganat, c) ei alkalische Lösung des gleichen Salzes und endlich d) dur reine concentrirte Schwefelsäure gewaschen. Endlich wur das Gas noch über glühendes metallisches Kupfer, sowie dana durch eine mit Phosphorpentoxyd versehene U-Röhre geführ ehe es zu dem noch warmen Palladium trat, welches letztere f

---

[1]) Am. Chem. J. 10, 249 bis 261. — [2]) JB. f. 1887, 386.

die Absorption auf 250° 15 Minuten lang im Vacuum erhitzt worden war. Nach der Absorption (2 bis $2^1/_2$ Stunden für 140 g Palladium) verband Er dann zur Evacuirung resp. Entfernung etwa vorhandenen Stickstoffs das Rohr sammt dem erhaltenen Palladiumwasserstoff mit der Luftpumpe und brachte letzteren innerhalb des Rohrs auf die Wage. Die Verbrennung des Wasserstoffs aus seiner Legirung mit Palladium geschah dann wiederum in einem besonderen, im Original durch Zeichnung erläuterten *Apparat*, welcher an dem Rohr mit dem Metall zunächst ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes, gewogenes U-Rohr trug, zur Bestimmung der Menge Feuchtigkeit, die im Wasserstoff enthalten war. Dann folgte das mit Kupferoxyd versehene Verbrennungsrohr, welches wie das U-Rohr mit Glasverkittung angesetzt, sowie 90 cm lang war und 15 mm innere Weite besafs. Zur Verdichtung des Wassers kam ferner ein leerer Kaliapparat vor das Ganze, an welchen sich zwei mit Phosphorpentoxyd gefüllte U-Röhren anschlossen. Endlich mufste noch ein Dreiweghahn an das Palladiumwasserstoffrohr befestigt werden, damit sowohl Sauerstoff als Stickstoff in den Apparat gelangen konnte; letzteres Gas, um die Luft vor Beginn und den Wasserstoff zu Ende der Verbrennung zu entfernen (damit keine Explosion stattfand), und der Sauerstoff, um nach Beendigung derselben das Kupfer wieder zu oxydiren. Beide Gase wurden zur Reinigung durch concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Kalilauge und über Phosphorpentoxyd geleitet; der Stickstoff mufste aufserdem, ehe er über letzteres strich, rothglühendes Kupfer, zur Befreiung von Sauerstoff, passiren. Das Palladiumrohr wurde während der Operation nur etwas über 100° erhitzt; nach Vollendung derselben, beziehungsweise Abkühlung des ersteren leitete Er noch trockene Luft durch den Apparat, zur Verdrängung des Sauerstoffs. Aus 10 Versuchen dieser Art leitete Er [im Gegensatz zu Seinen früheren [1]) Angaben] das *Atomgewicht* des *Sauerstoffs* = 15,9492 ab (Maximalwerth 15,958; Minimalwerth 15,943), da Er aus 6,55880 g Wasserstoff 58,86263 g Wasser erhielt.

[1]) JB. f. 1887, 386.

J. P. Cooke und Th. W. Richards[1]) haben eine neue Bestimmung der *Atomgewichte* von *Wasserstoff* und *Sauerstoff* vorgenommen, und zwar in der Weise der Verbrennung von Wasserstoff durch Kupferoxyd und Wägung des entstandenen Wassers[2]). Die dazu gebrauchten Apparate, als die Wage zur Wägung der Gase (innerhalb einer Glaskugel), das Eudiometer zur Aufbewahrung des Wasserstoffs, der Verbrennungsapparat, das Sammelgefäfs für das zu verdichtende Wasser u. s. w., wurden auf das Sorgfältigste construirt resp. gehandhabt, worüber im Original eingehend berichtet ist. Den Wasserstoff bereiteten Sie I. aus, wenn auch nicht völlig reinem, so doch vor Allem arsenfreiem Material (Zink und Schwefelsäure), sowie in einem Apparat, in welchem neben der Entfernung anderer kleiner Verunreinigungen vor Allem diejenige der letzten Spuren schwefliger Säure bewirkt wurde, und zwar mittelst Ueberleiten über Platinschwamm in dunkler Rothgluth und danach Waschen durch Kaliröhren (letztere allein genügen nicht). Aus der verdünnten Schwefelsäure wurde ferner auf das Sorgfältigste die Luft durch Kochen und Einleiten von Wasserstoff entfernt, ehe sie mit dem Zink in Berührung kam. — Neben der Entwickelung von Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure benutzten Sie II. auch diejenige der elektrolytischen Entbindung mittelst Zinkamalgam bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure durch Platinelektroden aus Bunsen-Elementen. Endlich gebrauchten Sie III. noch Wasserstoff, der aus einer starken Lösung von durchaus reinem *Kalihydrat* mittelst feinem, äufserst reinem *Aluminium*blech entbunden wurde, welches letztere durch eine offene Röhre in die Lauge gelangte. Bei dieser Methode war natürlich der Kali-Waschapparat unnöthig und wurde das Gas nur (wie es auch bei den anderen Apparaten geschah) nach dem Ueberleiten über Kalistücke durch ein Chlorcalciumrohr, sowie über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd geführt. — Die nach diesen drei Methoden erhaltenen Zahlen waren für *Sauerstoff* die folgenden, Wasserstoff gleich 1 gesetzt: I. O (Mittel aus fünf Versuchen) = 15,954

[1]) Am. Chem. J. 10, 81 bis 110, 191 bis 196; Chem. News 58, 7, 17, 30, 52. — [2]) Vgl. Keiser, JB. f. 1887, 386; dieser JB., oben S. 98 f.

± 0,0048; II. O (Mittel aus fünf Versuchen) = 15,953 ± 0,0022; III. O (Mittel aus sechs Versuchen) = 15,952 ± 0,0035. Das Gesammtmittel ist mithin O = 15,953 ± 0,0017; also eine Zahl, welche mit der durch die elektrolytische Methode gewonnenen völlig zusammenfällt und die auch nicht viel von der Dumas'schen (15,960) differirt. Die vorliegende Arbeit bestätigt im Uebrigen die Resultate von Dumas (1842), welcher Letztere den Procentgehalt von Sauerstoff im Wasser ermittelte, während Cooke und Richards umgekehrt den zur Verbindung mit Sauerstoff verwendeten Wasserstoff wogen. Nach Dumas enthielt das Wasser: Sauerstoff in Procenten = 88,864 ± 0,0044; nach Ihnen: Wasserstoff in Procenten = 11,140 ± 0,0011, welche Zahlen addirt 100,004 ± 0,0055 geben, also eine überaus genau ermittelte Zusammensetzung. Indefs constatirten Sie später, dafs bei der Evacuirung des Gefäfses, in welchem der Wasserstoff gewogen wurde, eine Zusammenziehung desselben eintrat [1]), so dafs bei der nachfolgenden Tarirung (da im Gefäfs also später weniger Luft als vorher sich befand) das Gewicht desselben zu grofs, resp. dasjenige des entnommenen Wasserstoffs zu klein gefunden wurde. In Folge dessen war der Procentgehalt des letzteren im Wasser in Wahrheit nicht gleich der obigen Zahl, sondern gleich 11,193 ± 0,0011, und das Additionsproduct von dieser mit der Dumas'schen Zahl (für Sauerstoff) = 100,057, repräsentirte also immerhin noch eine durchaus gute Uebereinstimmung. Für *Sauerstoff* resultirt aber hiernach das mit dem von Keiser [2]) erhaltenen fast gleiche Atomgewicht (für H = 1) = 15,869 ± 0,0017.

H. N. Morse und W. M. Burton [3]) haben eine neue *Atomgewichtsbestimmung* des *Zinks* ausgeführt, welches letztere Sie in fast völlig reinem Zustande von Schuchardt (Görlitz) bezogen. Um es von seinen geringen Verunreinigungen (wenig Blei und eine Spur Cadmium) zu befreien, destillirten Sie es (in Gemeinschaft mit C. Piggot) aus einer Verbrennungsröhre, welche eine

---

[1]) Rayleigh, dieser JB. anorgan. Chemie. — [2]) JB. f. 1887, 386; vgl. dagegen diesen JB. S. 98 f. — [3]) Am. Chem. J. 10, 311 bis 321.

Länge von 650 mm besafs, an einem Ende ausgezogen und umgebogen war, sowie an zwei, ziemlich gleich von einander entfernten Stellen mit Hülfe einer rothglühenden Feile eingekerbt war. Nachdem es vorher mit 150 bis 170 g Zink beschickt worden (welches die Abtheilung bis zur ersten Einkerbung füllte), wurde das umgebogene Ende mit einer Sprengel'schen Pumpe in Verbindung gebracht, und zwar mit Hülfe von einem Gummiverschlufs, der durch Umwickelung mit Schusterdraht fest gemacht, sowie mit Quecksilber umgeben war. Um dieses adhärirend zu machen, bestrichen Sie die Aufsenseite statt mit Glycerin mit Quecksilberchlorid. Nach der Evacuirung wurde die Röhre derart gehandhabt, dafs sie zwar der ganzen Länge nach, aber am stärksten an der ersten Abtheilung (A), welche das Zink enthielt, weniger an der zweiten (B), am schwächsten am vorderen Theile (C) zum Erhitzen kam. Das in B destillirte Metall (nachdem in A ein Viertel verblieben), auf dessen zusammenhängendem Kuchen krystallinische Kugeln aufgelagert waren, stellte das gereinigte Zink vor; es konnte nach dem Erkalten der Röhre, wobei diese zerbrach, ohne dafs Oxydation eintrat, leicht herausgenommen werden und wurde es sodann viermal in gleicher Weise destillirt. Das hiernach erhaltene Zink erwies sich durch eingehende Analyse als völlig rein; selbst spectroskopisch liefs sich keine Verunreinigung entdecken. Uebrigens waren auch die bei den wiederholten Destillationen in A verbliebenen, sowie in C destillirenden Antheile rein, während bei der ersteren Destillation in A Blei, in C Cadmium gefunden wurde. — Zur Bestimmung des Atomgewichtes dieses reinen *Zinks* diente seine Ueberführung in *Oxyd* und Wägung desselben. Als Oxydationsmittel kam reine Salpetersäure in Anwendung, deren Darstellung indefs mittelst Destillation aus einer Platinretorte mit Goldverlöthung nicht gelang. Die derart bereitete Säure enthielt etwas Gold; dagegen wurde sie völlig rein erhalten, wenn die mit Silbernitrat versetzte Substanz aus einem Gläschen in der Weise destillirte, dafs ihre Dämpfe gegen die Aufsenwand einer mit Eis gekühlten Platinschale stiefsen, unter welche ein anderes Schälchen lose, durch zwischen gelegten Platindraht, gestellt war, in welches die

nunmehr verdichteten Dämpfe flossen. Aus diesem Schälchen, in welchem die Säure (unterhalb einer Glocke) aufbewahrt, wurde sie zur Operation mit einem Platinlöffel entnommen. Die hierzu ferner dienenden Tiegel bestanden aus Porcellan, und zwar waren es drei: einer (*a*) mit lose, wie oben durch zwischen gelegte Platinhäkchen, aufgelegtem Deckel, ein zweiter (*b*), diesen umgebenden, ohne Deckel und endlich ein dritter (*c*), letzteren umhüllenden, mit abermals lose aufgelegtem Deckel. Dieser Tiegel, in welchen etwas Schlacke kam, um die unmittelbare Berührung mit den anderen zu vermeiden, wurde erst gegen Ende des Processes gebraucht, nachdem zuerst der kleinste (*a*) mit dem rein abgebrochenen (mit Hülfe von umgelegtem Filtrirpapier durch eine Zange) Zink, circa 1 g, sowie mit einem Ueberschufs an Salpetersäure beschickt, in den Tiegel *b* gestellt und, nachdem das Metall nicht mehr vorhanden, in einem Luftbade, bestehend aus einem eisernen und einem Porcellantiegel, deren Zwischenraum mit Sand gefüllt, erhitzt worden war, so lange, bis keine Dämpfe mehr entwichen. Nunmehr brachten Sie erst die Tiegel *a* und *b* in *c* und stellten das Ganze in eine Muffel, innerhalb welcher drei Stunden hindurch bis zu der Temperatur des schmelzenden Stahls erhitzt wurde. Da nun bei diesem hohen Wärmegrade die Porcellanglasur erweicht, so mufs dieselbe von der unteren Seite der Deckel vorher durch Fluorwasserstoffsäure fortgeschafft worden sein. Nach den gesammten Operationen ist das gewonnene Zinkoxyd zu wägen, sowie abermals in obiger Art zu erhitzen, wodurch übrigens niemals eine Gewichtsabnahme beobachtet werden konnte. Bei der Wägung wurde eine grofse Sorgfalt verwendet, damit nicht durch Erschütterung von aufsen (der Strafse) her die Wage einen fehlerhaften Ausschlag gab, und wurde ferner auch bei 0° wirklich gewogen (im Winter?), sowie die Tara der Tiegel nicht durch Gewichte, sondern durch gleiche, aber etwas leichtere Tiegel in Anschlag gebracht, auf welchen mit den obigen gleichwiegende Platinhäkchen lagen. Durch Hinzufügung von Porcellanstückchen liefs sich dann völliges Gleichgewicht herstellen. — Aus im Ganzen fünfzehn Versuchen resultirte derart das *Atomgewicht* des *Zinks* im Mittel: Zn = 65,269

(O = 16) resp. = 65,108 (H = 1). Gegenüber Marignac[1]), welcher behauptete, dafs das *Zinkoxyd* bei höherer Temperatur Dissociation erleide und dafs es selbst bei seiner Dissociationstemperatur noch Oxyde des Stickstoffs zurückhalten könne, führten Sie ferner durch eingehende Experimente aus, dafs selbst in der oben bezeichneten Temperatur (des schmelzenden Stahls) nach fünfmal wiederholtem Erhitzen (innerhalb eines Platintiegels) eine Dissociation *nicht* stattfand. Die gegentheilige Beobachtung Marignac's erklärten Sie durch den Umstand, dafs Er über freier Flamme erhitzte, also innerhalb der Flammengase, welche nach Ihnen[2]) freien Wasserstoff enthalten. In Wahrheit würde in solcher Weise also nicht eine Dissociation, sondern eine Reduction des Zinkoxyds stattfinden. Auch glaubten Sie dem zweiten Einwand von Marignac entgegen halten zu können, dafs Seine Prüfung auf Stickoxyde (mittelst Jodstärke) vielleicht nicht mit völlig chlorfreier Chlorwasserstoffsäure, oder jodfreiem Jodkalium, resp. in völliger Abwesenheit von Sauerstoff oder Luft angestellt sei. Sie selbst fanden mittelst durch Schütteln mit metallischem Quecksilber gereinigter Chlorwasserstoffsäure, resp. Jodkaliums, das mit Zinkamalgam gekocht war, sowie mit sämmtlich ausgekochten Lösungen keine Spur von Stickoxyden in Ihrem Zinkoxyd vor.

Th. W. Richards[3]) hat in Bezug auf die Arbeit von Shaw[4]), welcher eine Bestimmung des *Atomgewichtes* von *Kupfer* durch das äquivalente Verhältnifs festzustellen suchte, in welchem das Faraday'sche elektrolytische Gesetz zwischen Kupfer und *Silber* hervortritt, eine neue Atomgewichtsbestimmung von Kupfer vorgenommen. Er (Richards) bediente sich einer früher schon von Hampe[5]) gebrauchten, aber zurückgewiesenen Methode, nämlich der Fällung von Silber aus seiner reinen Lösung durch reines metallisches Kupfer. Als Silbersalz wurde hierfür das Nitrat benutzt, das durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und sodann in einem Luftbade bei 205° getrocknet war; das

---

[1]) JB. f. 1883, 41. — [2]) Dieser JB.: Thermochemie (Dissociation). — [3]) Am. Chem. J. 10, 182; Chem. News 58, 68. — [4]) JB. f. 1887, 59. — [5]) In der JB. f. 1875, 1009 ausgezogenen Abhandlung.

Kupfer erhielt Er durch Elektrolyse des Sulfats, benutzte es jedoch in Form zerschnittener Stückchen (aus einem grofsen Blech), welche letztere sodann mit schwacher Kalilauge, danach verdünnter Schwefelsäure und endlich einer grofsen Menge Wasser ausgekocht wurden. Nach dem Waschen und Trocknen kamen sie mit Wasserstoff bei dunkler Rothgluth zur Reduction, in welchem Gase sie auch erkalteten. Unmittelbar vor dem Gebrauche mufsten sie indefs noch bei 110° getrocknet und, nach dem Abkühlen im Exsiccator, natürlich gewogen werden. Dieses Kupfer war völlig frei von Wismuth, Silber und auch Arsen. Zur glatten und regelmäfsigen Fällung ist die Silberlösung unterhalb des Gefrierpunktes (— 1°) abzukühlen und letztere selbst sehr concentrirt anzuwenden, wodurch das Silber als schöne compacte Krystallkruste niederfällt. Dasselbe ist vor der Wägung nur noch mit kaltem Wasser zu waschen; es zeigt im Uebrigen krystallinische Tafeln oder ein Krystallpulver, das sehr leicht zu behandeln ist, zumal es nicht an Glas adhärirt, sowie auch völlig kupferfrei sich erwies. Auf die Weise erhielt Er das Verhältnifs von $Ag_2 : Cu = 1 : 0{,}29457$, d. i. mit Zugrundelegung des Atomgewichts $Ag = 108$: *Kupfer* $= 63{,}628$ resp. mit $Ag = 107{,}675 : Cu = 63{,}437$. Letzterer Werth hat die gröfste Schwankung von $\pm 0{,}01$ und den wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0{,}0023$. Der corrigirte Werth von Shaw betrug 63,360 und derjenige von Clarke[1]) 63,173 (H = 1). — In einer späteren Abhandlung[2]) führte Richards indefs aus, dafs die oben gegebene Zahl für das *Atomgewicht des Kupfers* etwas zu niedrig sei, weil Er gefunden, dafs durch das Trocknen des präcipitirten Silbers bei 150° (wie Er es früher ausgeführt) nicht sämmtliches dem Metall adhärirende Wasser entfernt werden konnte, sondern dafs hierzu Erhitzen bis zur beginnenden Rothgluth von nöthen war. Auch machte Er darauf aufmerksam, dafs die Fällung nothwendig unterhalb 0° vor sich gehen müsse, weil oberhalb derselben (wenn auch in sehr geringem Umfange) eine Reaction nach der Gleichung $4\,AgNO_3 + 4\,Cu + 3\,H_2O = Cu(NO_3)_2 \, . \, 3\,Cu(OH)_2$

[1]) JB. f. 1881, 6 f. — [2]) Am. Chem. J. 10, 187; Chem. News 58, 55.

$+ 2 Ag_2 + NO + NO_2$ vor sich gehe, also ein basisches Kupfersalz entstehe, welches, als unlöslicher Niederschlag, natürlich Schwierigkeiten bei der Operation bereitet. Nach zwei, einerseits mit deutschem, andererseits mit amerikanischem Kupfer ausgeführten Bestimmungen erhielt Er nunmehr für dessen Atomgewicht die Zahl Cu = 63,450 ± 0,005 mit dem wahrscheinlichen Fehler von ± 0,0006. — Endlich wurde constatirt, daſs zu den Versuchen Silbersulfat sich sowohl seiner geringen Löslichkeit wegen als auch deshalb nicht eignet, weil es einen höheren Gefrierpunkt besitzt, wie das Nitrat.

J. Bongartz und A. Classen[1]) haben eine neue[2]) *Atomgewichtsbestimmung* von *Zinn*, und zwar 1) mittelst Oxydation[3]) vorgenommen. Zu dem Ende wurde reinstes *Bankazinn* des Handels (welches nach Ihnen circa 0,5 Proc. Verunreinigungen enthält) durch trockenes Chlor in Tetrachlorid verwandelt, die bei 120° übergehende Fraction bei der Destillation desselben gesammelt und diese zur Ueberführung in Metall, nach dem Verdünnen mit der vierfachen Menge Wassers, in Zinnsulfid-Schwefelnatrium (durch eine concentrirte Lösung von Einfach-Schwefelnatrium im Ueberschuſs, sowie Hinzufügen von etwa der Hälfte des verbrauchten Natriumsulfids an Natronlauge zur Lösung) umgeformt, welches letztere in klarer, von wenig abgesetztem Niederschlag rein abgegossener Flüssigkeit zur Elektrolyse kam. Diese führten Sie in gewogenen Platinschalen und -tiegeln aus, sowie mit einem Strome von 2 bis 3 ccm Knallgas pro Minute, d. h. durch Anwendung einer Batterie von Meidinger'schen Elementen. Das hierdurch abgeschiedene Zinn (2 bis 3 g in 24 Stunden aus 100 ccm Lösung) bildet einen silberweiſsen, fest auf dem Platin haftenden Ueberzug, der, wie es sich erwies,

---

1) Ber. 1888, 2900. — 2) Gay-Lussac 1811; Berzelius: Gilbert's Ann. 40, 235 (1812); Mulder, JB. f. 1849, 277 (NB. nicht wie im Original steht, nach Scheik und Onderzoek, welche Autoren, wenn sie überhaupt gelebt, sich nicht mit Atomgewichtsbestimmungen abgegeben, sondern nach „scheikundige Onderzoekingen", d. h. *chemische Untersuchungen*, von Mulder, 5, 253); ferner JB. f. 1858, 183; endlich Dumas, JB. f. 1858, 13 ff. — 3) Vgl. auch v. der Plaats, JB. f. 1885, 31 f.

völlig antimonfrei war[1]); es mufs zur Reinigung mit Wasser und sodann Alkohol abgespült werden. Nachdem Sie es nunmehr bei 100° getrocknet hatten, wogen Sie es nach dem Erkaltenlassen über Phosphorsäureanhydrid und oxydirten es mit destillirter Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht bei bedecktem Gefäfse auf dem Wasserbade. Nach vorsichtigem Vertreiben des Ueberschusses an letzterer (gleichfalls bei bedecktem Gefäfse) wurde der trockene Rückstand zuerst über einer sehr schwachen Flamme während ein bis zwei Stunden, nachher über einem stärkeren Bunsen-Brenner und endlich in einer Gasmuffel mehrere Stunden lang geglüht. Das Mittel aus derartigen, im Ganzen elf Bestimmungen betrug: *Sn = 118,7606* (für O = 15,96). — Sie führten 2) eine Atomgewichtsbestimmung des Zinns durch *Elektrolyse* von *Chlorzinn-Chlorammonium*, $SnCl_4 . 2H_4Cl$, aus, welches letztere Sie aus reinem, nach Obigem bereiteten *Zinntetrachlorid* darstellten. Zur Elektrolyse diente sowohl das durch gestörte Krystallisation gewonnene Krystallmehl, als auch die durch langsames Verdunsten einer heifs gesättigten Lösung aus den Componenten erhaltenen gröfseren (wasserhellen) Krystalle, welche durch Absaugen und längeres Lagern über Phosphorsäureanhydrid völlig trocken gemacht waren. Die Operation selbst wurde dann mit einer kalt bereiteten Lösung des Doppelsalzes in *saurem* Ammoniumoxalat[2]) (letzteres ebenfalls als kalt gesättigte Lösung) vorgenommen, und zwar in einem Strome von 2,5 bis 3 oder 4 ccm Knallgas in der Minute; wodurch sich das Zinn wie oben, als fest am Platin haftendes Metall, innerhalb 15 bis 20 Stunden völlig niederschlägt. Gegen Ende der Elektrolyse mufs indefs der Strom von 6 ccm auf 10 ccm Knallgas pro Minute verstärkt werden. Aus 16 Versuchen gewannen Sie derart als Mittel: *Sn = 118,8093* (Cl = 35,37, N = 14,01). — Ganz analog wurde 3) von Ihnen das dem Ammoniumsalze nicht minder analog bereitete *Chlorzinn-Chlorkalium*, $SnCl_4 . 2KCl$, der Elektrolyse unterworfen; hiernach ergab sich als Mittel aus zehn Bestimmungen:

---

[1]) JB. f. 1885, 1882 (Trennung des Antimons vom Zinn). — [2]) Saures Salz, zum Unterschiede von dem früher (JB. f. 1881, 1152) empfohlenen neutralen.

Sn = *118,7975* (Cl = 35,37, K = 39,03). — Sodann unterwarfen Sie 4) reines *Bromzinn* (*Tetrabromid*, $SnBr_4$) der Elektrolyse. Um dieses zu bereiten, wurde reines, gepulvertes Bankazinn am Rückflufskühler mit einer Lösung von Brom in Chloroform übergossen, nach der Einwirkung letzteres abdestillirt, der Rückstand wiederholt fractionirt und das bei 201° Destillirende in Anwendung genommen, von welchem letzteren direct in Wiegegläschen destillirt wurde, die mit eingeschliffenem Stopfen versehen und vorher im Sandbade auf etwa 150° erhitzt waren. Die Wiegegläschen standen sodann bis zum Gebrauch verschlossen über Phosphorsäureanhydrid und wurden sie hierzu vorsichtig unter einer Lösung von Ammonoxalat geöffnet, sowie später, nach erfolgter Auflösung und Versetzen der letzteren mit einer entsprechenden Menge von Oxalsäure[1]) die gewonnenen einzelnen Oxalat-Lösungen elektrolysirt. Die hierzu dienende Stromstärke betrug anfangs 8,10 oder 15 ccm Knallgas pro Minute; sie wurde endlich bis auf 20 ccm gesteigert. Das derart erhaltene Mittel aus zehn Versuchen war: *Sn* = *118,7309* (Br = 79,76). — Endlich haben Sie auch die Ueberführung von reinem Zinn in *Sulfid* bewirkt und den derart gebundenen Schwefel mittelst *Wasserstoffsuperoxyd*[2]) bestimmt. Hierfür lösten Sie das nach Obigem aus alkalischer Schwefelnatriumlösung elektrolytisch abgeschiedene Zinn in Salzsäure, fügten eine zur Ueberführung in Chlorid berechnete Menge Eisenchloridlösung hinzu, fällten das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und wuschen den nach Vertreibung des letzteren durch Kohlensäure gesammelten Niederschlag so lange aus, bis das Filtrat nicht mehr mit Nitroprussidnatrium reagirte. Nunmehr zersetzt man das Sulfid durch Salzsäure in der früher[3]) angegebenen Weise, resp. oxydirt den entweichenden Schwefelwasserstoff mittelst Wasserstoffsuperoxyd zu Schwefelsäure, welche letztere als Baryumsulfat zu wägen ist. Hiernach war das Atomgewicht des Zinns im Mittel aus acht Versuchen: *Sn* = *118,696*, mithin eine Zahl, die merklich kleiner als die obigen sich er-

[1]) Zur Bildung des sauren Salzes vgl. Anm. [2]) a. v. S. — [2]) Classen und Bauer, JB. f. 1883, 1527 f. — [3]) Classen und Bauer, JB. f. 1883, 1528.

weist. Zur Erklärung dieser Anomalie recurrirten Sie auf eine Beobachtung (Anflug von Schwefel an der Kühlröhre), wonach wahrscheinlich während der Operation mit Wasserstoffsuperoxyd ein wenig Zinnchlorid durch die salzsauren Dämpfe mechanisch fortgerissen wird, das sich nunmehr mit ungenügenden Mengen Schwefelwasserstoff folgender Gleichung gemäfs umsetzt: $SnCl_4 + H_2S = SnCl_2 + S + 2HCl$; mithin Schwefel sich abscheidet, der nicht zur Oxydation kommt. Läfst man aus diesem Grunde die gefundene Atomgewichtszahl als eine zuverlässige nicht gelten, so erhält man als Gesammtmittel aus den übrigen vier Versuchsreihen (im Ganzen 47 Einzelversuchen) für das *Atomgewicht des Zinns* die Zahl 118,7745; ferner als Gesammtmittel aus den Versuchsreihen 2) und 3) (deren einzelne Resultate deshalb als die genauesten gelten dürfen, weil einerseits die hierbei verwendeten Doppelsalze, gegenüber dem Zinnbromid, stabil sind, andererseits die Platingefäfse, gegenüber dem Zinnoxyd, durch jene nicht angegriffen werden) die etwas höhere Zahl: Zinn = 118,8034. Es dürfte deshalb *Sn = 118,8* zu schreiben sein für Sauerstoff = 15,96, oder *119,1* für Sauerstoff = 16.

In einer Abhandlung über das *Atomgewicht* des *Goldes* wendete sich G. Krüfs [1]) gegen die Bemerkungen von Thorpe und Laurie [2]) zu Seinen [3]) Untersuchungen, welche Er als unzulässig verwirft. Er zeigte, dafs allerdings das *Kaliumgoldbromid* über Phosphorpentoxyd (nicht durch Erhitzen, was in Folge der Dissociationsfähigkeit des Salzes unzulässig erscheint) völlig wasserfrei erhalten werden könne, zumal wenn dasselbe durch Störung der Krystallisation (bis zur Bildung kleinerer Krystalle, aber nicht von verfilzten Nadeln) dargestellt wurde. Er erörterte ferner, dafs auch Thorpe und Laurie bei Ihren Untersuchungen den atmosphärischen Staub zugestandenermafsen nicht völlig hätten ausschliefsen können, welcher letztere ein Grund für den minimalen Gehalt an unverbundenem Gold eines jeden Kaliumgoldbromid-Präparates, in Folge dessen auch desjenigen von

---

[1]) Ber. 1888, 126. — [2]) JB. f. 1887, 61 ff. — [3]) Daselbst, S. 59 ff.; vgl. auch daselbst, S. 602 ff.

Thorpe und Laurie sei. — Krüfs hält mithin an der Zahl 196,64 für das Atomgewicht des Goldes fest.

K. Seubert[1]) bemerkte gegenüber der Arbeit von Dittmar und M'Arthur[2]), welche sich in Folge Ihrer analytischen Untersuchungen auch mit der Bestimmung des *Atomgewichtes von Platin* beschäftigten (das Sie = 195 bei H = 1 fanden), dafs Er Seine[3]) für das letztere gegebene Zahl: Pt = 194,3 völlig aufrecht erhalten müsse, da die Reinheit der von Ihm untersuchten Salze nicht bezweifelt werden könne und aus den von Ihm gegebenen Analysen nicht willkürlich einige als weniger richtig unbeachtet gelassen werden dürften. Dafs (wie Dittmar und M'Arthur fanden) die Berechnung des Chlorkaliums oder Chlorammoniums aus den analysirten betreffenden Doppelsalzen keine richtigen Resultate für die Atomgewichtsbestimmung des Platins giebt, bestätigte Seubert vollauf, da diese Methoden mit constanten Fehlerquellen behaftet seien, die für eine jede derselben die Berechnung eines besonderen energischen Factors erheischen.

Derselbe[4]) hat eine neue[5]) Bestimmung des *Atomgewichtes* von *Osmium* vorgenommen, und zwar mittelst der Analyse von *Kalium-* und *Ammoniumosmiumchlorid*. Letzteres Salz von der Formel $(NH_4)_2OsCl_6$ wurde auf die Weise rein dargestellt, dafs, nachdem aus dem rothen Niederschlage der Ueberschufs an Salmiak durch eiskaltes Wasser entfernt war (erkennbar an der gesättigten gelben Farbe des Waschwassers), das zurückbleibende krystallinische Pulver in Wasser von 50° gelöst, die tief goldgelbe Lösung rasch filtrirt und über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume verdunstet wurde. Man erhält kleine, gut ausgebildete, octaëdrische Krystalle der neuen Verbindung von tiefrother, fast schwarzer Farbe, die ein hellrothes Pulver geben. Das *Kaliumosmiumchlorid*, K_2OsCl_6, erhält man aus Osmiummetall (das durch Analyse des vorigen Salzes gewonnen war), wenn man es mit dem gleichen Gewicht reinen, aus Dicarbonat

[1]) Ber. 1888, 2179 bis 2187. — [2]) JB. f. 1887: analytische Chemie. — [3]) JB. f. 1881, 6. — [4]) Ber. 1888, 1839. — [5]) In der JB. f. 1881, 6 angeführten Abhandlung.

hergestellten Chlorkaliums innig mischt und das Gemisch im rockenen Chlorstrome glüht. Die erhaltene mennigrothe Salzmasse ist sodann nach dem Erkalten mit etwas Eiswasser (wie oben) auszulaugen, das Ungelöste mit lauwarmem Wasser aufzunehmen und die Lösung zur Krystallisation in gelinder Wärme u verdunsten. Dieses Kaliumsalz, welches dem Ammoniumsalz durchaus analog, jedoch meistens in gröfseren Formen krystallisirt, ist in seinen Lösungen beständiger als letzteres. Zur Reduction des Ammoniumosmiumchlorids glüht man dasselbe im Wasserstoffstrome innerhalb des früher von Ihm [1]) beschriebenen Apparates, wobei das Osmium als blaugrauer Schwamm hinterbleibt; der entweichende Salmiak, sowie die entstandene Salzsäure werden im Apparate zurückgehalten, sowie danach als Chlorsilber bestimmt. Bei der gleichen Operation mit Kaliumsmiumchlorid hat man natürlich ein Gemenge von Osmium mit Chlorkalium im Rückstande, welches letztere mit Wasser auszuziehen und dann zu bestimmen ist. Danach wurde auch das Osmium gewogen, sowie ferner die Salzsäure aus dem Apparate estimmt. Aus sämmtlichen Analysen (im Ganzen sechs von vier Präparaten) leitete Er für das *Atomgewicht* des Osmiums die Zahl 191,12 ab, also ± 191. Diese Zahl ist kleiner als dieenige des Iridiums = 152,5 und damit reiht sich das Osmium, den theoretischen Forderungen nach, nunmehr richtig in die Platinmetalle ein, da Os (191) < Ir (192,5) < Pt (194,3) < Au (196,7) [2]).

V. Meyer [3]) schrieb einen Aufsatz über die Raoult'sche Methode [4]) der *Molekulargewichtsbestimmung*, in welcher Er zu dem Resultate kam, dafs dieselbe zu empfehlen sei, und zwar hauptsächlich für nicht flüchtige, organische Verbindungen, wenn bei Zimmertemperatur und mit Eisessig als Lösungsmittel gearbeitet wird. Belegzahlen wurden beigegeben für Naphtalin, Pikrinsäure, Acetanilid und Benzil, sowie zu gleicher Zeit damit

[1]) In der JB. f. 1881, 6 angeführten Abhandlung. — [2]) Vgl. daselbst (Pt); ferner JB. f. 1878, 316 (Ir); Krüfs, JB. f. 1887, 59 f. (Au); Thorpe und Laurie, daselbst, S. 61 f. (Au). — [3]) Ber. 1888, 536. — [4]) JB. f. 1885, 1; f. 1886, 56.

constatirt, dafs einige isomere Abkömmlinge des *Benzils* (der α- und β-Reihe) die gleiche Molekulargröfse besitzen (siehe die folgende Mittheilung).

Ausführlicher (vgl. die vorige Mittheilung) erging sich K. Auwers[1]) über die Verwendbarkeit der Raoult'schen[2]) Methode der *Molekulargewichts*bestimmung. Er fafste die Bedingungen für das wirkliche Gelingen der betreffenden Laboratoriumsarbeiten in nachstehenden Punkten zusammen: 1) Zwischen der gelösten Substanz und dem Lösungsmittel (Wasser, Eisessig, Benzol u. s. w.) darf keine chemische Wirkung möglich sein. Wird indefs ein hydratbildender Körper in Wasser oder eine organische Base in Eisessig gelöst, von welchen Verbindungen die Aufnahmefähigkeit für Wasser resp. der Säure bekannt ist, so kann dennoch einfach die für die chemische Bindung verbrauchte Menge des Lösungsmittels, welche z. B. von dem Gewichte P Substanz fixirt werden, von dem gesammten Gewichte (L) des verwendeten Lösungsmittels abgezogen werden und somit das Molekulargewicht nach folgenden Gleichungen gefunden werden: $A = [c.(L-l)]/[(P+l).100]$, in welcher A die Temperaturerniedrigung bedeutet, welche 1 g Substanz in 100 g Lösungsmittel, und c diejenige, welche P g Substanz in L g desselben hervorbringt; sowie $M = T/A$, in welcher M das Molekulargewicht und T die „molekulare“ Temperaturerniedrigung vorstellt. Ferner gelten diese Gleichungen nur für stark verdünnte Lösungen, obwohl auch andererseits mit der Verdünnung nicht über ein bestimmtes (?) Mafs hinausgegangen werden darf. Nur die oben genannten drei Lösungsmittel haben praktischen Werth, und zwar ist von diesen *Eisessig* am empfehlenswerthesten. Wasser dürfte am wenigsten praktisch sein, schon aus dem Grunde, weil es Hydratbildung veranlafst, welche zwar nach obigen Betrachtungen meistens, aber doch nicht dann in Rechnung gebracht werden kann, wenn in Lösung andere Hydrate als im festen Zustande existiren. Die Anwendung von Benzol ist deshalb ebenfalls mehr beschränkt als die von Eisessig, weil

---

[1]) Ber. 1888, 701 bis 719. — [2]) JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56.

Alkohole, Phenole und Säuren damit unrichtige Resultate geben. den Eisessig noch insbesondere betrifft, so empfiehlt er sich ı aus dem Grunde, weil nicht (wie bei Wasser und Benzol) die edrigung des Erstarrungspunktes mindestens 0,5° betragen ı, um constant zu bleiben, sondern dafs die betreffenden Lö-en bereits von den kleinsten Erniedrigungen des Erstarrungs-ctes an dem Raoult'schen Gesetze folgen. Da im Uebrigen Werth der molekularen Depression für kein untersuchtes Lö-smittel eine constante Gröfse ist, so ergiebt sich mithin, dafs hierdurch gewonnenen Werthe der Molekulargewichte keine luten, sondern nur Näherungswerthe sein können. Z. B. für ssig ist zwar durchschnittlich die molekulare Temperatur-edrigung des Erstarrungspunktes annähernd $T = 39$; indefs lt man sehr häufig Werthe, die zwischen 36 und 40 schwanken, elbst 35 und 43 wurden beobachtet. Im Allgemeinen ergeben Versuchsdaten zu hohe, selten oder nie zu niedrige Zahlen. Allgemeinen würde man danach zu trachten haben, möglichst se Depressionen zu erzielen, durch Anwendung von möglichst Substanz; für die Messung der Temperatur ist sodann ein mometer zu benutzen, welches von 0 bis 50° in $^1/_{10}$ Grade eilt ist und bei welchem die Länge eines Centigrades etwas 4 mm beträgt. Damit der Eisessig nicht (was sonst mit ser Begierde geschieht) Wasser aus der Luft anziehen konnte, itzte Auwers ferner einen im Original durch Zeichnung er-erten *Apparat*, in welchem das Lösungsmittel unter Ver-ıfs mit Gummistopfen sich befindet, welcher letztere jedoch nungen für das Thermometer, ein Chlorcalciumrohr und zwei ren trägt, von denen eine zum Einwerfen eines Krystalles von ssig dient, die andere für eine Rührvorrichtung eingerichtet Mit dem Thermometer liefsen sich unter Anwendung einer Lupe, . eines Fernrohres Bestimmungen bis auf ± 0,01° oder, in nen Fällen, höchstens ± 0,02° genau ausführen. Mit diesem arate wurden die Molekulargewichte von *Naphtalin*, *Pikrinsäure*, *anilid*, *Benzil*, sowie ferner der *Diacetylverbindungen* einer-von *α-Diphenylglyoxim*[1]), andererseits von *β-Diphenylglyoxim*[2])

[1]) JB. f. 1883, 988 f. – [2]) Daselbst, S. 989.

bestimmt; dieselben ergaben in einigen Fällen ziemlich nahe mit der Theorie übereinstimmende, in anderen allerdings sich etwas weit davon entfernende Zahlen, immerhin aber solche, welche für diejenigen Fälle sich unbedingt als brauchbar erweisen, in welchen eine andere Methode der Molekulargewichtsbestimmung unmöglich ist oder auch, in welchen es sich darum handelt, zwischen einem Multiplum oder Submultiplum der Molekulargröfsen zu entscheiden.

Auch A. F. Holleman [1]) beschrieb einen *Apparat* für die Bestimmung des *Molekulargewichts* nach Raoult [2]), im Wesentlichen bestehend aus einem Reagensrohr, das in ein Stativ eingespannt werden kann und welches mit einem empfindlichen, in $^1/_{10}$ Grade getheilten Thermometer, sowie Rührer (in Form eines umgebogenen Glasstabes) versehen ist. Als Kühlgefäfs für das Lösungsmittel (Eisessig) dient ein mit Eiswasser versehenes Becherglas, das am gleichen Stativ auf einem mit Drahtnetz versehenen Ringe steht und während des Versuches auf- und abgehoben wird, während Proberohr und Thermometer in ihrer Lage verbleiben. Zur Operation kühlt man die zu untersuchende Auflösung der betreffenden Substanz (in Eisessig) auf ungefähr 0,5° unterhalb des Gefrierpunktes des Lösungsmittels ab (unter Rühren), nimmt nunmehr das Becherglas gänzlich fort, bringt den Inhalt des Röhrchens (durch Einwerfen eines Krystalls von Eisessig) zum Erstarren und liest, nachdem man einige Augenblicke zur Ausgleichung der Krystallisationswärme gewartet, sowie gerührt hat, nunmehr mit einer Lupe die Erstarrungstemperatur ab. Die Kryställchen müssen sodann mit wenig lauwarmem Wasser wieder aufgethaut und mufs der Versuch zweimal wiederholt werden. Die mitgetheilten Zahlen für einige organische Verbindungen beweisen das auch von Auwers (oben) Angeführte, wonach eine absolute Genauigkeit nicht stattfindet.

Ferner construirte J. F. Eijkman [3]) einen *Apparat* zur Bestimmung der Molekulargröfse nach der Raoult'schen [4]) Methode. Er wählte als Lösungsmittel *Phenol*, nicht nur, weil es eine

---

1) Ber. 1888, 860. — 2) JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56. — 3) Zeitschr. phys. Chem. 2, 964. — 4) JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56.

grofse Lösungsfähigkeit für die meisten Körper besitzt, sondern auch einen derartigen (etwas oberhalb Zimmertemperatur gelegenen) Schmelzpunkt, dafs die Abkühlung lediglich durch Luft möglich ist, sowie endlich auch eine hohe Molekulardepression. Der Apparat besteht aus einem Kölbchen von 10 ccm Inhalt, mit eingeschliffenem Thermometer, letzteres in $^1/_{10}$ Grade getheilt, innerhalb eines Umfanges von 5 Graden (für Phenol von 39 bis 34°). In das Kölbchen kommt für die Operation 0,002 Gramm-Molekül Substanz, sowie 6 bis 8 g Phenol; nachdem nunmehr gewogen ist und die Substanz sich gelöst hat, wird die Flüssigkeit zur partiellen Krystallisation gebracht, sodann durch Erwärmen soweit aufgethaut, dafs nur noch wenige Krystalle sichtbar sind, und endlich durch Schütteln wieder erkaltet. Die Temperatur des Erstarrungspunktes mifst man sodann, nachdem die durch die Krystallisationswärme eingetretene Erhöhung sich ausgeglichen hat. — Auch bei Anwendung von Eisessig ist der Apparat zu gebrauchen; man hat dann natürlich das Kölbchen in ein Kältegemisch (Eiswasser oder dergleichen) zu tauchen. Des Einwerfens eines Krystalles des Lösungsmittels bedarf es nach diesem Verfahren nicht; ebensowenig einer Rührvorrichtung. Die hiermit ausgeführten Bestimmungen betreffen eine Reihe von Phenolen, Naphtalin, Benzoësäure, Alkaloïde und Pflanzenstoffe.

Auch E. Beckmann[1]) beschäftigte sich eingehend mit der Methode der *Molekulargewichtsbestimmung* durch *Gefrierpunktserniedrigung*[2]). Der von Ihm dazu benutzte *Apparat* ist dem von Auwers[3]) sehr ähnlich und besitzt wie derjenige von Hentschel[4]) eine seitliche Oeffnung zum Einbringen der Substanz nebst Auflösungsmittel. Aufserdem construirte Er für die Einführung von Flüssigkeiten noch eine Vorrichtung, wesentlich bestehend aus einem Röhrchen mit angeschmolzener und umgebogener Capillare, welche durch Ansaugen gefüllt und durch Einblasen entleert wird (in den Apparat). Eine besondere Sorg-

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 638 bis 645; 715 bis 743. — [2]) JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56. — [3]) Dieser JB., S. 112 f. — [4]) Dieser JB., S. 117 f.

falt verwendete Er zur Herstellung eines empfindlichen *Thermometers*, welches mit einer in $^1/_{100}$ Grade getheilten Scala versehen war und im Uebrigen derart construirt, dafs aus einem mit dem eigentlichen Thermometer verbundenen Reservegefäfs Quecksilber in eine Capillare bis zu der Höhe treten konnte, welche zur Bestimmung der nöthigen Temperatur gerade ausreichte; umgekehrt aber auch in dieses zurückgeschleudert werden konnte, wenn es sich um die Bestimmung niederer Temperaturgrade handelte. Auf die Weise liefs sich ohne Schwierigkeit von — 6 bis + 60° eine jede Wärmemessung für den vorliegenden Zweck ausführen. Die mit diesem Apparate ausgeführten Bestimmungen, welche des einzelnen hier nicht wiedergegeben werden können, ergaben allgemein, dafs nicht nur mit Eisessig, sondern auch, gegenüber den Versuchen von Auwers und Meyer[1]), mit Wasser und Benzol gute Resultate erhalten werden, vorausgesetzt, dafs die Lösungen genügend (?) verdünnt sind. Besondere Schwierigkeiten (mit Benzol als Lösungsmittel) finden sich indefs bei *Alkoholen*, *Phenol* und *Benzoësäure*, während *Aldehyde*, *Ketone*, *Campher* und die *Oxime*[2]) die für das einfache Molekül geforderten Zahlen gaben, immer bei entsprechender Verdünnung. Letzteres war auch der Fall bei *Chloralverbindungen*, sowohl mit Benzol als Eisessig, sowie nicht minder bei *Kohlenwasserstoffen* (Benzol und Naphtalin). — Dafs für die Molekulargewichtsbestimmungen nach Raoult verdünnte Lösungen in Anwendung kommen müssen, erklärt sich daher, dafs bei zunehmender Concentration der Gefrierpunkt des Lösungsmittels mehr und mehr sinkt. Dem entsprechend sinkt dabei die molekulare Temperaturerniedrigung, oder es steigt, falls diese nach Raoult als constant betrachtet wird, umgekehrt das hierdurch bestimmte Molekulargewicht. Nach einer Formel von van't Hoff berechnet sich diese molekulare Erniedrigung durch den Ausdruck $(T^2/W).0,02$, worin T die Erstarrungstemperatur, vom absoluten Nullpunkt aus gezählt, und W die latente Schmelz- (= Erstarrungs-) Wärme bedeutet. In-

[1]) Dieser JB., S. 111 f. — [2]) JB. f. 1882, 743, 756; f. 1883, 634, 971; f. 1886, 1092 f.

defs werden die hierdurch hervorgerufenen Aenderungen wieder dadurch zum gröfsten Theil compensirt, dafs die specifische Wärme einer Substanz im flüssigen Zustande meist gröfser ist als im festen. — Zum Schlufs empfahl Beckmann als Lösungsmittel für die in Rede stehenden Untersuchungen vor Allem das Wasser, als die neutralste und (für Molekülverbindungen) am meisten dissociirende Substanz, sodann Eisessig, während Benzol, wegen seiner geringen, dissociirenden Kraft nur mit Vorsicht anzuwenden ist.

W. Ramsay[1]) benutzte die Raoult'sche Methode[2]) zur Bestimmung des *Molekulargewichtes* von *salpetriger Säure (Stickstofftrioxyd)* und *Untersalpetersäure.* Der von Ihm dazu benutzte *Apparat* bestand im Wesentlichen in einem weiten, mit Kautschukstopfen versehenen Reagensrohr, durch welchen ein Thermometer und ein Rührer ging und welches von einem Becherglase umgeben wurde, in das die zur Abkühlung dienende Flüssigkeit kam. Der Versuch ging sodann in der Weise von statten, dafs ein kleines Röhrchen, enthaltend $\pm {}^1/_2$ g Untersalpetersäure, in Eisessig, der als Lösungsmittel diente, zerdrückt und die erhaltene Depression beobachtet wurde. Aus mehreren Bestimmungen dieser Art fand Er das Molekulargewicht der Untersalpetersäure = 92 im Mittel, also in Uebereinstimmung mit der für N_2O_4 theoretisch geforderten Gröfse. Da durch die ungleichen, zur Untersuchung kommenden Mengen Untersalpetersäure verschieden verdünnte Eisessiglösungen erhalten wurden, so läfst sich also hiernach behaupten, dafs dieselbe in Lösung stets als N_2O_4 und nicht auch in anderer Form (etwa N_3O_6, N_4O_8 u. s. w.) enthalten sei. — Die in gleicher Art mit salpetriger Säure angestellten Versuche führten zu keinem Resultat, aus Gründen der leichten Dissociirbarkeit dieses Körpers, die schon bei 16° erfolgt; gewonnen wurde derselbe für vorliegenden Zweck durch Einleiten von Stickoxyd in die in Eisessig gelöste Untersalpetersäure.

W. Hentschel[3]) prüfte eine Reihe von *Estern* der

---

[1]) Chem. Soc. J. 53, 621. — [2]) JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56. — [3]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 306.

[illegible]

[illegible] ... Krystallen [illegible] ... Benzol und Eise[ssig] [illegible] ... Resultat [illegible]

[illegible] ... Mit Benzol als Lösungsmi[ttel] [illegible] ... mit Eise[ssig] [illegible] ... einfachen Formel HCOOH [illegible] ... *Dichlorameisensäure-Trich[lor]methyläther* [illegible] Körper gab sowohl in Eisessig als au[ch] [illegible] der Hälfte [illegible] aus der Bildungswe[ise] [illegible] geforderten Molekulargewichts = [illegible] $C_4H_?Cl$ [illegible]. [illegible] scheint daher diese Verbindung nicht einheitli[ch] [illegible] ein Gemenge von Chlorameisensäure-Monochl[or-] und Dichlormethyläther zu sein. *Paraldehyd* erwies sich, sow[ohl] mittelst Benzol als auch Eisessig untersucht, der gebräuchlich[en] Anschauung entsprechend, als trimolekularer Aldehyd und au[ch]

[1] JB. f. 18??, II; f. 1886, 56. — [2] S. 113. — [3] JB. f. 1887, 1580.

Ameisensäure-Methyl- sowie -Perchlormethyläther zeigten in beiden Lösungsmitteln die übliche Molekularformel.

K. Auwers und V. Meyer[1]) haben auf Grundlage der Raoult'schen Methode[2]) die Bestimmung des *Molekulargewichtes von Acetoxim*[3]) vorgenommen, und zwar in Rücksicht auf das Resultat von Beckmann[4]), welcher nach der gleichen Methode die Molekulargröfse dieses Körpers zu dem Doppelten der gebräuchlichen Formel, d. h. = $(C_3H_7NO)_2$ gefunden hatte. Im Gegensatz zu Letzterem, welcher als Lösungsmittel Benzol verwendete, haben Erstere nunmehr constatirt, dafs bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel eine Depression des Erstarrungspunktes erhalten wird, welcher der normalen Formel des Acetoxims entspricht. Als Mittel aus sieben Versuchen ergab sich für das Molekulargewicht: $M = 77$, während die Theorie 73 verlangt. — Uebrigens kam auch E. Beckmann[5]) später zu dem mit Auwers und Meyer übereinstimmenden Resultat, betreffs der Molekulargröfse von *Acetoxim*; auch *Benzaldoxim*[6]) besitzt nach Ihm die einfache Molekulargröfse = $C_6H_5CH{=}NOH$.

H. T. Brown und G. H. Morris[7]) bestimmten die *Molekulargewichte* von *Kohlenhydraten* mittelst der Raoult'schen Methode[8]). Sie verwendeten Wasser als Lösungsmittel und fanden es dabei unnöthig, die Luft völlig abzuschliefsen[9]). Das von Ihnen benutzte Thermometer war in $^1/_{20}$ Grade getheilt und liefs sich mit Hülfe eines Fernrohres damit noch $^1/_{200}$ Grad ablesen, resp. schätzen. Das zum Ausfrierenlassen benutzte Becherglas (400 ccm Inhalt), in welches circa 120 ccm Lösung kamen, war mit einem Kautschukstopfen verschlossen, welcher drei Oeffnungen trug, für Thermometer, Rührer, sowie zum Einwerfen eines Stückchens Eis (aus der gleichen Lösung), behufs Einleitung der Krystallisation nach der Abkühlung. Letztere geschah durch ein Gemisch von Eis und Kochsalz. Ehe abgelesen wurde, mufste natürlich die durch die latente Schmelzwärme (= Erstarrungswärme) beim Erstarren

1) Ber. 1888, 1068. — 2) JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56. — 3) JB. f. 1882, 756. — 4) Dieser JB.: Azoverbindungen (Isonitrosoverbindungen). — 5) Ber. 1888, 1163. — 6) JB. f. 1882, 743; f. 1883, 971. — 7) Chem. Soc. J. 53, 610 bis 621. — 8) JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56. — 9) Vgl. Auwers, diesen JB., S. 112 f.

hervorgerufene Temperaturerhöhung wieder ausgeglichen sein. *Dextrose* ergab als Mittel aus neun Versuchen $M = 180,2 (C_6H_{12}O_6 = 180)$, allerdings in den Grenzen von 177 bis 184 schwankend, und zwar in Lösungen verschiedener Stärke: 12,616 g Dextrose in 92,25 g Wasser, 8,3704 g in 94,86 g und 4,1140 g in 97,47 g; von welchen die am meisten verdünnte die höheren Zahlen für *M* lieferte. Sie constatirten dabei zugleich, dafs Lösungen, welche zum Theil frisch bereitet waren, zum Theil einige Zeit lang gestanden hatten und in Folge dessen verschiedene *Birotation* zeigten, dennoch nach obiger Methode das gleiche Molekulargewicht ergaben; es kann mithin das verschiedene optische Verhalten von *Traubenzucker*lösungen gleicher Concentration nicht darauf zurückgeführt werden, dafs bei längerem Stehen derselben etwa Doppelmoleküle von Dextrose sich bilden würden. — *Rohrzucker* zeigte in Auflösungen von resp. 10,141 g in 93,77 g Wasser, 8,2580 g in 94,93 g und 6,064 g in 96,28 g ein zwischen den Zahlen 333 und 345 schwankendes Molekulargewicht; im Mittel aus neun Versuchen war $M = 337,5 (C_{12}H_{22}O_{11} = 342)$, also eine mit der gebräuchlichen Formel genügend übereinstimmende Gröfse. *Invertzucker* ergab bei Anwendung einer Lösung von 5,344 g Substanz in 96,72 g Wasser für *M* im Mittel aus drei Versuchen 174,3 (berechnet: $M = 180$), während *Maltose* in neun Versuchen, bei drei verschieden concentrirten Lösungen (15,785 g Substanz in 90,4 g Wasser, 10,499 g in 93,68 g und 5,124 g in 96,89 g) stets die gleiche Zahl: $M = 322$ lieferte $(C_{12}H_{22}O_{11} = 342)$. Auch *Milchzucker* gab nach drei Versuchen stets $M = 345$ (berechnet 342), während *Arabinose*, ebenfalls nach drei Versuchen, die Zahlen 149,6 und 150,7 aufwies; wodurch letzterer, in Uebereinstimmung mit Kiliani's Untersuchungen [1]), die Formel $C_5H_{10}O_5$ (berechnet: $M = 150$) beizulegen wäre. Für *Raffinose* entschieden Sie Sich in Uebereinstimmung mit den neueren Untersuchungen von Tollens und Mayer [2]) für die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} . 5 H_2O$, obschon die gefundene Zahl für *M* (= 528 im Mittel) dennoch erheblich von der theoretisch geforderten

[1]) JB. f. 1887, 2248 f. (Arabose). — [2]) Dieser JB., folgende Seite.

($M = 594$) abwich. Endlich fanden Sie für *Mannitol* bei drei Versuchen stets $M = 181$, während die Theorie für $C_6H_{14}O_6$ $M = 182$ fordert.

B. Tollens und F. Mayer[1]) haben mittelst des von Auwers[2]) beschriebenen, unbedeutend modificirten Apparates die *Molekulargröfse* von *Raffinose*[3]), *Hexamethylenamin* und *Formaldehyd* bestimmt, auf Grundlage des Raoult'schen[4]) Gesetzes, indem Sie als Lösungsmittel für diese Körper Wasser benutzten, da Eisessig dieselben fast gar nicht löst, resp. sie hätte zersetzen können. Es ergab sich, dafs für die Raffinose die einfachere Formel $C_{18}H_{32}O_{16} . 5 H_2O$ als richtig anzunehmen ist, gegenüber der von Tollens und Rischbiet[5]) vertretenen $C_{36}H_{64}O_{32} . 10 H_2O$. Für Hexamethylenamin[6]) war das Resultat ein ziemlich unbestimmtes, indefs dürfte die übliche Formel gegenüber der halb so grofsen die höchste Wahrscheinlichkeit für sich haben. Was endlich den *Formaldehyd* betrifft, welcher durch Erhitzen von Oxymethylen mit Wasser im Rohr zwischen 130 und 150° erhalten worden war, so zeigte es sich, dafs derselbe wirklich während einiger Tage in wässeriger Lösung als solcher bestehen kann. Auch geht nach diesen Versuchen das *Oxymethylen* nicht nur beim Verdampfen[7]), sondern im Gegensatz zu früheren[8]) Untersuchungen auch beim Erhitzen seiner Lösung in Formaldehyd über. Letzterer zeigte sich beim Stehen seiner Lösung selbst nach sechs Monaten noch nicht wieder polymerisirt, welches nicht nur durch die hiernach unverändert gebliebene Molekulargröfse, sondern auch durch die reducirenden Eigenschaften der betreffenden Lösungen erkannt wurde. Eine weiter ausgedehnte Untersuchung über den Formaldehyd lehrte zudem, dafs, wenn man eine concentrirtere Lösung desselben (100 g 27 procentige Lösung wurde benutzt) im Exsiccator über Schwefelsäure verdunsten läfst, man neben ausgeschiedenen Flocken eine Flüssigkeit erhält, in welcher man auf Grundlage der Bestim-

---

[1]) Ber. 1888, 1566, 3503. — [2]) Oben, S. 113. — [3]) JB. f. 1876, 872; f. 1885, 1750, 1751, 1752, 2147 (Pluszucker). — [4]) JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56. — [5]) JB. f. 1886, 2127 f. — [6]) JB. f. 1884, 1024 f. — [7]) Siehe die JB. f 1882, 733 ausgezogene Abhandlung. — [8]) Daselbst.

mung der Molekulargröſse nach Raoult einen condensirten *Formaldehyd* (*Paraformaldehyd*) wahrscheinlich der Formel $(CH_2O)_2$ anzunehmen hat. Läſst man indeſs diese Flüssigkeit auch nur geringe Zeit ($2^1/_2$ Stunden bis einen Tag) hindurch stehen, so enthält sie wieder den Formaldehyd der einfachen Molekulargröſse. Formaldehyd existirt also nach vorliegenden Untersuchungen in drei Modificationen, der Zusammensetzung CH_2O, $(CH_2O)_2$ (Paraformaldehyd) und $(CH_2O)_3$ (Oxymethylen) entsprechend [1]).

B. Tollens, F. Mayer und H. Wheeler [2]) untersuchten ferner im Anschluſs an obige Mittheilungen die *Molekulargröſse* von *Arabinose* [3]) und *Xylose* (*Holzzucker*) [4]) mittelst der Raoult'schen Methode (l. c.). Sie fanden für dieselben fast die gleiche Zahl, nämlich 155,1 für Arabinose (berechnet für $C_5H_{10}O_5$: $M = 150$) resp. 154,1 für Holzzucker, wonach also diese Körper das gleiche Molekül $= C_5H_{10}O_5$ repräsentiren. Diese bilden daher die ersten und einzigen Repräsentanten der Kohlenhydrate mit C_5. Sie fanden bei dieser Operation, daſs es für *Gefrierpunkts*bestimmungen zweckmäſsig sei, das betreffende Gefäſs nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung, sowie sorgfältigem Abtrocknen in eine Watteumhüllung (ein mit Watte beschicktes Becherglas) zu bringen, innerhalb deren man auf längere Zeit völlige Constanz des Quecksilberfadens beobachten kann. Ferner muſs zur Controle das betreffende Lösungsmittel (im vorliegenden Falle Wasser) für sich neben der Lösung gleichmäſsig auf seine Erstarrungstemperatur untersucht werden, z. B. in der Art, daſs gleiche Mengen einer jeden Flüssigkeit (am besten in mit Ringmarke versehenen gleichförmigen Bechergläsern) in Anwendung kommen. So zeigte Wasser an dem betreffenden, in $^1/_{10}$ Grade getheilten Thermometer, je nach der Behandlung (ob in der Kältemischung verbleibend, ob in frischem Eiswasser, ob an offener Luft, ob in der Watteumhüllung stehend) einen zwischen +0,32

---

[1]) Vgl. auch Pratesi, JB. f. 1884, 1025 f. — [2]) Ber. 1888, 3508. — [3]) Kiliani, JB. f. 1880, 1019; f. 1887, 2248 f.; siehe auch diesen JB. Brown und Morris, S. 119 f. — [4]) Koch, in der JB. f. 1886, 1809 angeführten Abhandlung.

und +0,41 schwankenden Erstarrungspunkt; eine wässerige Formaldehydlösung einen solchen von —1,20 bis —1,24. Die Zahl für das Molekulargewicht von *Formaldehyd* (= 30) schwankt danach zwischen 34,4 und 32,1.

E. Paternò und R. Nasini[1]) haben die *Molekulargewichtsbestimmung* von *Schwefel*, *Phosphor*, *Brom* und *Jod* mit Hülfe der Raoult'schen[2]) Gesetzmäfsigkeit vorgenommen. Für Schwefel verwendeten Sie Lösungen in Benzol, für Brom solche in Wasser und Essigsäure, sowie für Jod in Benzol und Essigsäure. Die Lösungen waren stark verdünnt, derart, dafs in einem Liter der verdünnten Lösung sich 2,28 g Schwefel befanden. Diese, sowie auch etwas stärkere Lösungen gaben einen Coëfficienten der Temperaturerniedrigung (0,26 im Mittel), welcher zur Molekularformel S_6 führte (Molekularerniedrigung 50,5 im Mittel), also gleich der nach der Dampfdichte bei 500° berechneten. Dieses Resultat erscheint um so interessanter, als auch im Liter Schwefeldampf bei 500° unter Atmosphärendruck 3 g Schwefel enthalten sind und mithin die Analogie zwischen Gasen und verdünnten Lösungen erhärtet[3]). — Für *Brom* wurde gefunden: 1. in wässeriger Lösung, bei der Concentration 1,391 der Erniedrigungscoëfficient 0,115 resp. die molekulare Erniedrigung 18,40 (= Br_2); 2. für Lösungen in Eisessig, bei der Concentration 1,711 der Erniedrigungscoëfficient 0,2513 und die molekulare Erniedrigung 40,21 (= Br_2). Es scheint hiernach, als ob die Neigung des Broms, mit Wasser ein Hydrat zu bilden, für die in Rede stehende Molekulargewichtsbestimmung keine Bedeutung habe. Für *Jod* fand sich, dafs, wenn 1. in Benzollösung operirt wird, nur für sehr verdünnte Lösungen (Concentration 0,5599) ein Erniedrigungscoëfficient auftritt (0,1877), welcher der Molekulargröfse J_2 (molekulare Erniedrigung = 49,62) entspricht; operirten Sie jedoch 2. mit Lösungen in Eisessig, so fanden sich bei verschiedenen Concentrationen (0,8707; 0,8376; 0,4849) stets Coëfficienten, zwischen welchen die geforderte Gröfse (±40) in der Mitte lag, wenn für J resp. J_2 berechnet wurde (molekulare Er-

[1]) Ber. 1888, 2153; Gazz. chim. ital. **18**, 179. — [2]) JB. f. 1884, 119 ff.; f. 1885, 97 f. — [3]) Vgl. van't Hoff, JB. f. 1887, 189.

niedrigung für J_2: 50,90; 51,45; 49,76; für J: 25,49; 25,72; 24,88). Hiernach müfste also auch das Molekül des Jods eine zwischen J_2 und J liegende Gröfse vorstellen. Endlich erhielten Sie mit Lösungen von *Phosphor* in Benzol Zahlen (Concentration 1,158; Erniedrigungscoëfficient 0,5526; molekulare Erniedrigung: 34,26 für P_2 und 68,52 für P_4), zwischen welchen analog die geforderte Gröfse der molekularen Erniedrigung (± 49) in der Mitte, und zwar für die Formeln P_2 und P_4 lag.

H. Biltz[1]) kam in einer Untersuchung über den Einflufs der Gestalt des Gefäfses bei *Dichte*bestimmungen unvollständig vergaster *Dämpfe* nach dem Gasverdrängungsverfahren[2]) zu folgenden Resultaten. Die mittelst Schwefel bei 518°, sowie mittelst Methylenbromür bei 100° ausgeführten Versuche ergaben zunächst, dafs, während die Dichtewerthe bei *völlig* vergastem Dampfe von der Versuchs*temperatur* unabhängig sind, dieselben bei unvollkommener Vergasung mit Zunahme der Temperatur abnehmen und mit einer Abnahme derselben wachsen. Die Gröfse der Menge an Substanz ist ferner bei normal vergastem Dampfe ohne Bedeutung, es wächst dagegen bei abnormer Vergasung der Werth der Dichte mit der Vermehrung an Substanz und nimmt umgekehrt ab mit einer Verringerung an letzterer. Bei unvollkommener Vergasung ist endlich auch die Gestalt des *Gefäfses* von Einflufs. Man erhält in einem weiten Gefäfse (Glaskugel von 7,5 cm Durchmesser mit 26 cm langem Stiel) durchweg niedrigere Zahlen für *d*, als in einem engeren (Glaskugel von 3,3 cm resp. 2,2 cm Durchmesser mit Stiel von 30 resp. 27 cm Länge). Diese Thatsachen sind besonders von Wichtigkeit, wenn es sich um Körper handelt, welche beim Erhitzen *Dissociation* erleiden.

C. Schall[3]) vermerkte einige Verbesserungen an Seinem[4]) *Apparat* zur Bestimmung der *Dampfdichte*. An Stelle eines geschlossenen Manometers verwendete Er nunmehr ein offenes, dessen beide Schenkel durch Kautschuck verbunden sind, und worin sich eine Quecksilbersäule von 80 bis 90 cm Länge befindet.

---

[1]) Ber. 1888, 2772. — [2]) JB. f. 1878, 30 f.; f. 1879, 48 f. — [3]) Ber. 1888, 100. — [4]) JB. f. 1887, 66.

mitgetheilten Belegzahlen für Jod und α-Naphtol zeigten ›digende Werthe.

\. Scott[1]) bestimmte für folgende Körper nach der Gas- ängungsmethode die *Dampfdichten* für sehr hohe Tempera- ; der dazu dienende *Apparat* bestand aus Platin und war lbe mittelst gebrannter Magnesia in ein Eisenrohr einge- . Die Resultate, d. h. die daraus berechneten *Molekular- hte*, sind in nachstehender Tabelle enthalten; es geht daraus r, dafs auch *Natrium* und *Kalium* (aufser Quecksilber) ein mit \tomgewicht zusammenfallendes Molekulargewicht besitzen.

Substanz	Molekulargewichte		Abgeleitete Formel
	gefunden	berechnet	
m	25,5	23,0	Na
ı	37,7	39,0	K
ilber	203,0	200,0	Hg
'el	67,3	64,0	S_2
. . . .	179,3	254,0	$(J_2 + 2J)$
ium	267,0	260,0	CsJ
äsium	179,2	168,5	CsCl
idium	221,6	212,3	RbJ
ubidium	139,4	120,8	RbCl
ium	184,1	166,0	KJ
ilber	160,8	143,5	AgCl
lei	262,7	278,0	$PbCl_2$
nchlorür	132,3	126,0	$MnCl_2$
hlorid	136,1	162.5	$FeCl_3$
chlorid	154,9	158,5	$CrCl_3$
admium	242,2	272,0	$CdBr_2$
minm	251,1	366,0	$(CdJ_2 + Cd + J + J)$
felquecksilber	161,8	264,0	$(2Hg + S_2)$
ilberchlorür	193,7	235,0	$(2Hg + Cl_2$
ilberchlorid	155,6	271,0	$Hg + Cl_2)$ *)

Bei beiden Substanzen waren Mischungen von Quecksilber, Chlor was Quecksilberchlorid entstanden.

[1]) n. Phys. Beibl. 12, 411.

A. Halasz[1]) bestimmte die Dichte des *Salzsäuregases* nach der Methode von Bunsen bei folgenden Temperaturen zu folgenden Gröfsen: bei 19⁰ zu $d = 1{,}26409$; bei 50⁰ zu $d = 1{,}25714$ und bei 100⁰ zu $d = 1{,}25652$. Die theoretische Dichte beträgt 1,25876, wenn O = 31,92 und HCl = 36,37 gesetzt wird.

H. Biltz[2]) hat eine Methode ausgearbeitet, das *Molekulargewicht flüchtiger Chloride* zu bestimmen, derart, dafs das Chlorid aus dem abzuwägenden Metall in der Birne des Meyer'schen[3]) Dampfdichteapparates (nach der Luftverdrängungsmethode) durch einen hinzuzuleitenden Chlorstrom selbst erzeugt wird. Die Anordnung des hierzu verwendeten modificirten *Apparates* ist ohne Zeichnung nicht wiederzugeben; es kann hier nur in Betreff der Ausführung der Operation erwähnt werden, dafs zuvörderst derselbe mit (über Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid) getrocknetem Chlor gefüllt und das Metall unmittelbar vor dem Versuche eingeführt wurde. Durch diese eintretende Volumverminderung oder -vermehrung, welche an einer mit Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit versehenen U-förmigen Gasbürette gemessen wurde, liefs sich dann die Dichte feststellen. Bezeichnet nämlich s die abgewogene Menge des Metalls, x die im Molekül vorkommende Menge des festen (Metall), y die des gasförmigen (Chlor oder auch andere Metalloïde) Bestandtheils der Verbindung, so ist das beim Versuch verbrauchte Gewicht des gasförmigen Componenten $s.y/x$. Ist ferner r das Gewicht eines Cubikcentimeters des verbrauchten Gases (Chlor u. s. w.) bei 0⁰ und 760 mm, so ist das Volumen desselben $(s.y)/(x.r)$. Wird letzteres mit A bezeichnet und wird auf Normaldruck und -temperatur reducirt, so ist $A = [s.y.760(1 + 0{,}00367\,t)]/(\alpha.r.b)$. Statt dieses Volumens hat sich jedoch ein entsprechendes von dem Dampfe der Verbindung (des Chlorides) $= B$ gebildet. Schreibt man die Differenz $A - B = \pm C$, so ist letzteres C, seiner Menge resp. seinem Vorzeichen nach, an der Bürette abzulesen; B wird dann $= A \mp C$; womit sämmtliche Daten zur Bestim-

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 659. — [2]) Ber. 1888, 2766. — [3]) JB. 1878, 30 f.; f. 1879, 48 f.

nung der Dichte [1]) gegeben sind, natürlich unter Berücksichtigung der betreffenden Tensionen der Sperrflüssigkeiten der Bürette (Schwefelsäure für die Behandlung mit Chlor). Nach dieser Methode wurde für *Indiumchlorid* gefunden: $d = 7,565$ (bei Hellrothgluth; berechnet 7,60 für $InCl_3$); für *Eisenchlorid* bei 518°: $d = 9,388$ [2]).

Die Abhandlung von M. Loeb [3]) über das *Molekulargewicht des Jods* in Lösungen ist unter diesem Titel auch an einem anderen Orte [4]) erschienen.

H. Biltz [5]) bestimmte die Molekulargröfse des *Schwefels* nach dem Gasverdrängungsverfahren [6]), sowie nach der Dumas'schen Methode hei hohen Temperaturen. Er fand zunächst, dafs beide Methoden bei entsprechenden Wärmegraden durchaus nicht übereinstimmende Werthe lieferten; während nämlich das Verfahren nach Dumas constante Werthe ergab, waren diejenigen nach Meyer [6]) unter sich ohne jede Uebereinstimmung und aufserdem kleiner als die anderen. Dies legte Er der letzteren Methode zur Last, d. h. Er ist der Ansicht, dafs bei dem Gasverdrängungsverfahren (welches bei Seinen Untersuchungen innerhalb einer Stickstoffatmosphäre vorgenommen wurde) die Moleküle des indifferenten Gases einen Einflufs auf diejenigen des zu vergasenden Körpers auszuüben vermögen [7]). Es würde demzufolge ein Unterschied zu Tage treten in den für die Dichte gewonnenen Zahlen, je nachdem mehr oder weniger Substanz zur Vergasung kam. Dies war in der That der Fall, und zwar zeigte es sich, dafs bei Anwendung einer gröfseren Substanzmenge die Dichte gröfser, bei einer kleineren kleiner ausfalle, natürlich bei gleichbleibender Temperatur. So schwankte z. B. die Dichte d mit

---

[1]) Vgl. die Formel JB. f. 1878, 32, in welcher natürlich V durch das obige B, die Zahl 0,001293 durch die entsprechende für Chlor u. s. w. zu ersetzen ist, für w die Tension des Schwefelsäuredampfes und endlich für S die aus dem angewendeten Metall zu berechnende Substanzmenge zu schreiben ist. — [2]) Vgl. Grünewald und V. Meyer, diesen JB., S. 133 ff. — [3]) Dieser JB., S. 74 ff. — [4]) Chem. Soc. J. 53, 805. — [5]) Ber. 1888, 2013; ausführlicher Zeitschr. phys. Chem. 2, 920. — [6]) V. Meyer, JB. f. 1878, 30 f.; f. 1879, 48 f. — [7]) Dieser Einflufs besteht nach Biltz darin, dafs der indifferente Stickstoff die Moleküle S_6 zu zerlegen, resp. auch ein gröfseres Molekül anzuhäufen (?) im Stande ist.

einer Substanzmenge von 0,1067 bis herab zu 0,0450 in Werthen von 7,104 bis zu 4,509, wenn bei 518⁰ nach der Gasverdrängungsmethode gearbeitet wurde. Und wenn ferner bei der Bestimmung nach Dumas eine derart geringe Menge Substanz zur Anwendung kam, dafs von dessen Gase aus dem zu verwendenden Kugelgefäfs, welches vorher mit Stickstoff gefüllt war, der letztere nicht völlig verdrängt werden konnte, so traten bei gleicher Temperatur ähnliche Schwankungen für *d* ein. — Die mittleren Werthe, welche nach Dumas' Methode gefunden wurden bei den Temperaturen, ansteigend von 468 bis 606⁰, sind in folgender Tabelle enthalten.

Temperatur	Dichte	Temperatur	Dichte
467,9⁰	7,937	523,0⁰	7,086
480,5	7,448	534,4	6,975
487,4	7,301	580,9	5,607
501,7	7,015	580,9	5,412
518,0	7,036	606,0	4,734

Somit wäre dargethan, dafs bei genügend hohen Temperaturen der *Schwefel* allerdings als einfacheres Molekül S_4 existirt (berechnet $d = 4,432$); aber da nun bei anderen, niederen Temperaturen die Dichten für S_6, ferner auch für S_7 und S_5 gefunden werden, so schliefst Biltz, dafs nur die bekannte Dichte zwischen 900 und 1000⁰, der die Formel S_2 entspricht, die wahre Molekulargröfse anzeige, weil sie innerhalb weiter Temperaturgrenzen sich als constant erweise. — Für die Operation verwendete Er reinen Handelsschwefel, der noch einmal destillirt war, sowie einen *Apparat*, der im Wesentlichen aus dem von V. Meyer[1]) construirten bestand, nur mit einem von der Birne ausgehenden Glasrohre versehen war, mittelst dessen Stickstoff in das Gefäfs eingeleitet werden konnte. Die Erhitzung geschah mittelst Phosphorpentasulfid für 518⁰, resp. Zinnchlorür für die höchste Tem-

[1]) JB. f. 1878, 30 f.

peratur 606°, wie des Näheren in der Abhandlung von Grünewald und V. Meyer[1]) ausgeführt worden ist; nur ist zu bemerken, dafs der Schwefelphosphor aus Schwefelblumen und amorphem Phosphor, welche auf den Boden des eisernen Erhitzungsgefäfses kamen, in diesem selbst bereitet wurde. Für die zwischen den genannten Graden liegenden Temperaturen benutzte Er ein Luftbad (*Ofen*) nach Loth. Meyer[2]), dessen äufserer Cylinder eine Höhe von 40 cm und einen Durchmesser von 17 cm besafs und der an seinem oberen Rande einen Blechring von 40 cm Breite trug, an dessen innerem Rande ein nach unten gehender, 9 cm weiter und 32,5 cm hoher Cylinder befestigt war. Das Ganze kam auf ein entsprechendes, unten geschlossenes, cylinderförmiges, mit 20 cm hohen Füfsen versehenes Gestell, welches oben in schräg nach auswärts gebogene Zacken ausging. — Der zu den Versuchen dienende *Stickstoff* wurde direct aus der atmosphärischen Luft bereitet, derart, dafs Er dieselbe durch concentrirtes Ammoniak und sodann über glühende Kupferspäne leitete. Nach dieser Methode wird das entstehende Kupferoxyd durch den Wasserstoff des mitgerissenen Ammoniaks fortwährend reducirt, wodurch leicht grofse Quantitäten von Stickstoff darzustellen sind, die in einem Gasometer gesammelt werden.

Zu vorstehender Arbeit machte V. Meyer[3]) eine Bemerkung des Inhalts, dafs bei *Dampfdichtebestimmungen* nach dem Gasverdrängungsverfahren[4]) allgemein derart zu arbeiten sei, dafs die einzelnen Bestimmungen in möglichst gleichen resp. gleichförmigen Gefäfsen und mit solchen Mengen Substanz auszuführen seien, dafs das Verhältnifs von Dampf und Luft (resp. Stickstoff u. dergl.) annähernd das gleiche bleibt.

T. E. Thorpe und F. J. Hambly[5]) theilten in einer vorläufigen Notiz mit, dafs nach der *Dampfdichte* des *Fluorwasserstoffs* diesem allerdings bei niederer Temperatur die von Mallet[6]) gefundene *Molekulargröfse* = H_2F_2 oder doch eine dieser ähnlichen

---

[1]) Dieser JB. S. 133 ff. — [2]) JB. f. 1883, 1658; siehe auch JB. f. 1880, 31. — [3]) Ber. 1888, 2018. — [4]) JB. f. 1878, 30 f. — [5]) Chem. Soc. J. 53, 765. — [6]) JB. f. 1881, 10; vgl. auch Gore, JB. f. 1869, 225.

zukomme (gefunden $M = 51,19$ bei 26,4°), für höhere Wärmegrade indefs die einfachere = HF zugeschrieben werden müsse (gefunden $M = 20,58$ bei 88,3°). Die Ausführung geschah in einem grofsen *Apparate* von Platin, in welchem die Fluorwasserstoffsäure aus dem sauren Kaliumfluorid bereitet wurde und innerhalb dessen sie auch zur Reinigung aus einem Glycerinbade destillirt wurde. Mit Hülfe des letzteren erhitzten Sie das Gas auch auf die gewünschte Temperatur.

W. Ostwald [1]) brachte einige Bemerkungen über die *Molekulargröfse* der *Chromsäure*, welche Er in wässeriger Lösung nicht nach der Formel H_2CrO_4, sondern nach $H_2Cr_2O_7$ zusammengesetzt betrachtet. Abgesehen davon, dafs ihre sogenannten neutralen Salze alkalisch reagiren und sie sich ihrer elektrischen Leitfähigkeit [2]) nach nicht den entsprechenden zweibasischen Säuren nebenordnen läfst, so läfst sich auch aus der Gefrierpunktserniedrigung [3]) ihrer Lösungen hierfür ein Argument beibringen. Die wässerige Lösung eines nicht dissociirten Stoffes, welche 1 g-Molekül Substanz im Kilogramm enthält, erstarrt bei — 1,85°; es müssen deshalb die meisten Salze, sowie die starken Säuren in wässeriger Lösung als dissociirt [4]) betrachtet werden, da diese einen von dieser Temperatur meist stark abweichenden Erstarrungspunkt zeigen. Für folgende äquivalent-normale (= $^1/_2$ molekulare) Säurelösungen wurden nun folgende *Erstarrungspunkte* gefunden: *Essigsäure* —1,92°, *Salpetersäure* —3,70°, *Schwefelsäure* — 2,00° und *Chromsäure* — 1,34°. Während also hiernach Essigsäure fast gar nicht in Lösung dissociirt wäre, wäre Schwefelsäure etwas, Salpetersäure sehr stark dissociirt. Nimmt man nun an, dafs bei völliger Dissociation einer zweibasischen Säure 3 Moleküle = 2 H + dem Säureradical statt eines einzigen Moleküls in Lösung sich befinden und ferner, dafs die Chromsäure, wenn sie die Formel $H_2Cr_2O_7$ besitzt, entsprechend

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 78. — [2]) Walden, dieser JB.: elektrischchemische Untersuchungen. — [3]) Raoult, JB. f. 1884, 119 ff.; f. 1885, 97 f. — [4]) ? Vielleicht liefse sich auch der anormale Erstarrungspunkt dadurch erklären, dafs die in Lösung anzunehmenden verschiedenartigen *Säurehydrate* einen anderen Erstarrungspunkt als die Säure selbst besitzen (*F.*).

ihrer Leitfähigkeit in Lösung fast völlig dissociirt ist[1]), so müſste der Erstarrungspunkt ihrer äquivalenten Lösung ($H_2Cr_2O_7$ zu vier Litern, entsprechend H_2CrO_4 zu zwei Litern) nicht tiefer als bei $-1{,}85 \times {}^1/_4 \times 3 = -1{,}39^0$ liegen. Da er nun thatsächlich bei $-1{,}34^0$ gefunden wurde, so würde im Sinne obiger Anschauung allerdings der Chromsäure die Formel $H_2Cr_2O_7$ zukommen.

C. Friedel und J. M. Crafts[2]) haben die Arbeit von Nilson und Pettersson[3]) über die *Dampfdichte* resp. das *Molekulargewicht* des *Aluminiumchlorids* einer Kritik unterzogen, in welcher Sie zunächst das Verfahren der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer[4]) als ungenau bezeichneten. Sie führten aus, daſs, da der Dampf einer vergasenden Substanz nicht als geschlossener Cylinder aufsteige, sondern im Gegentheil in die umgebende, im Apparat befindliche Atmosphäre diffundire, er eine andere Tension und mithin eine andere Dichte annehme. Bei niederer Temperatur wird diese Diffusion, in Anbetracht der kurzen Versuchsdauer, gering sein; bei lebhafter Verdampfung indeſs, also in höherer Temperatur, ist sie aber wahrscheinlich unberechenbar groſs. Sie untersuchten in Folge dessen die *Dampfspannung* des *Chloraluminiums*, welches letztere von Ihnen in groſsen, farblosen Krystallen derart bereitet wurde, daſs Sie das käufliche, vorher sublimirte Präparat mit etwas metallischem Aluminium in geschlossenen Röhren auf 360° erhitzten. Das so erhaltene Chloraluminium, welches unter gewöhnlichem Druck sich verflüchtigt, ohne vorher zu schmelzen, schmilzt innerhalb comprimirter Luft (von 2,5 atm.) zwischen 186 und 190°. Zur Bestimmung seines Siedepunktes ist zunächst darauf zu achten, daſs man bei Beginn des Erhitzens einen höheren Druck im Apparate besitzt als denjenigen, welcher zur Schmelzpunktsbestimmung nöthig ist, weil sonst das Chloraluminium sublimirt und später nur schwierig auf den Boden des Apparates zu bringen

[1]) Die Leitfähigkeit der Chromsäure, wenn ihr die Formel H_2CrO_4 zukommt, entsprach einer Dissociation zur Hälfte. — [2]) Compt. rend. 106, 1764. — [3]) JB. f. 1887, 89. — [4]) JB. f. 1878, 30 f.; f. 1879, 48 f.

ist. Sie verwendeten im Uebrigen ein doppeltes Luftbad zum Erhitzen. Der untere Theil des Rohres wurde in einem *Apparate* mit doppelten Wänden den Dämpfen von siedendem Quecksilber ausgesetzt, während der obere auf eine Länge von 30 mm, d. h. länger als der Quecksilberfaden des Thermometers, um eine zu rasche Abkühlung zu vermeiden, mit einem ähnlichen, mit heifsen Naphtalindämpfen beschickten Apparat umgeben war. Beide Vorrichtungen waren an beiden Enden offen und über einander gestülpt. Um endlich das Thermometer gegen den im Apparate herrschenden Druck zu schützen und zugleich zu verhindern, dafs das Chloraluminium die Theilstriche desselben verdeckte, wurde es in ein mit Spitzen versehenes Röhrchen eingeschmolzen, welche letztere es mitten im Gefäfs zu verweilen nöthigten. Andererseits verfuhren Sie aber auch derart, und zwar für Drucke, bei welchen das Chloraluminium sich verflüchtigt, ohne vorher zu schmelzen, also bei Atmosphärendruck und darunter, dafs Sie zunächst (unter Druck) um die Thermometerkugel einen Cylinder des Salzes schmolzen, dann unter dem verlangten Drucke erhitzten und endlich den Punkt notirten, bei welchem der Quecksilberfaden des Thermometers sich constant einstellte, während er in einem Luftbade stand, bei einer weit höheren Temperatur als derjenigen der Verflüchtigung des Chlorides. Auf die Weise fanden Sie folgende Siedepunkte des letzteren unter folgenden Drucken:

Siedepunkte	167,8°	171,1°	175,7°	182,7°	204,2°	207,5°	213,0°
Drucke in atm. . .	0,33	0,41	0,57	0,99	2,37	2,64	3,60
Naphtalin (Siedep.)	174,46°	182,35°	194,4°	218,0°	259,6°	266,4°	273,3°

Zum Vergleich sind die unter gleichen Drucken für das Naphtalin gefundenen Zahlen beigesetzt. — Für die Bestimmung der *Dampfdichte* verwendeten Sie Glascylinder, die an beiden Enden ausgezogen und an deren einen Seite zwei bis drei Recipienten angeschmolzen waren, die unter sich und mit dem Cylinder communicirten, sowie an deren anderen Seite ein einziger Recipient sich befand. Nachdem die Röhren sorgfältig getrocknet waren, wurde einer der drei Recipienten mit Chloraluminium beschickt, derselbe sodann zugeschmolzen und nunmehr das Chlorid

anfangs in den zweiten, danach den dritten Recipienten (unter jedesmaligem Zuschmelzen) und endlich in den Cylinder sublimirt. Nunmehr kam dieser in ein Luftbad, mittelst welchem das Salz völlig verflüchtigt wurde; der Ueberschufs desselben condensirte sich in dem rückständigen (oberen) Recipienten, welcher letztere sodann unter sorgfältigem Verschlufs des Cylinders abgeschmolzen wurde. Dieser verblieb dann noch in dem heifsen Bade unter Bedeckung von Asbest, bis die Temperatur des Cylinders mit derjenigen des Bades gleich geworden war. Hiernach wird mit einer Zange die Spitze geöffnet und, nachdem der Ueberschufs an Dampf entwichen, wieder vor der Lampe verschlossen. Auf die Art gelang es, mit einem völlig trockenen Aluminiumchlorid zu operiren und auch die atmosphärische Feuchtigkeit abzuhalten. Die Versuchsresultate ergaben, im Mittel von 21 Daten, und zwar 1. im Naphtalindampf unter Atmosphärendruck; 2. in einem solchen unter dem Druck von 1902,2 bis 1919,8 mm; 3. im Benzophenondampf unter Atmosphärendruck; 4. im Dampf des siedenden Quecksilbers unter Atmosphären-; 5. in diesem unter dem Druck von 1548,4 mm; 6. in diesem unter dem Druck von 1569,25 mm; sowie 7. im Dampf des siedenden Schwefels — Zahlen, welche zwischen 8,31 und 9,93 schwankten, deren Mittel aber 9,19 betrug, während die Theorie für Al_2Cl_6 9,24 fordert. Die Temperatur wurde dabei, anfangend von 218°, mittelst der verschiedenen Medien bis zu 432° gesteigert. Es sind hiermit die älteren Resultate von Deville und Troost [1]) bestätigt, gegenüber den neueren von Nilson und Pettersson [2]), welche letztere übrigens Ihre Dichtebestimmungen bei viel höheren Temperaturen (758 bis 1260°) anstellten. Friedel und Crafts bemerkten insbesondere, dafs schon von 218° (35° oberhalb des Siedepunktes) sich das Chloraluminium wie ein vollkommenes Gas verhalte und zwischen dieser Temperatur und derjenigen von 400° nicht die geringste Dissociation zu bemerken sei.

W. Grünewald und Vict. Meyer [3]) untersuchten die Dampfdichte resp. die *Molekulargröfse* des *Eisenchlorids* [4]) bei

[1]) JB. f. 1857, 11. — [2]) JB. f. 1887, 69. — [3]) Ber. 1888, 687 bis 701. — [4]) Vgl. JB. f. 1879, 49.

verschiedenen Temperaturen. Letzteres bereiteten Sie aus feinem Eisendraht, den Sie im trockenen Chlorstrom innerhalb einer Glasröhre schwach erhitzten. Das nunmehr sublimirte Product zeigte sodann hexagonale Blättchen, im auffallenden Lichte von cantharidengrüner, im durchfallenden von purpurrother Farbe. Dieses Präparat, das mittelst eines Glashakens in die zur Aufbewahrung dienende Röhre und von hier in den Apparat kam, wurde innerhalb des auf dem Princip der Luftverdrängung basirenden *Dampfdichteapparates* [1]) zunächst durch siedenden Schwefel erhitzt, welcher letztere in einer eisernen, unten geschlossenen Röhre sich befand. Die Birne des für vorliegenden Zweck etwas modificirten Apparates besafs nur eine Höhe von 125 mm, sowie einen Durchmesser von 45 mm, während seine Gesammtlänge 670 mm betrug; zudem war er mit einer von der früheren etwas abweichenden Fallvorrichtung versehen und wurde er ferner für die Ausführung der Operation mit Stickgas gefüllt. Im Mittel aus vier Versuchen ergab sich hierdurch die *Dampfdichte d* zu 10,487 bei 448°, eine Dichte, welche etwas kleiner ist, als der Formel Fe_2Cl_6 (*d* berechnet 11,2) entspricht. Wurde auf eine Temperatur von 518°, d. h. im Dampf von kochendem Schwefelphosphor, P_2S_5, erhitzt, welcher letztere in einem Perrot'schen Gasofen zum Sieden gebracht wurde, so resultirte als Mittel aus drei Versuchen die Dichte 9,569. Indefs war bei diesem Versuche etwas Eisenchlorid zu Chlorür dissociirt, welches letztere nach der Operation sich im Apparate vorfand. Zur Erzielung einer noch höheren Temperatur benutzten Sie sodann *Zinnchlorür*, welches zu dem Zwecke zunächst in einem hessischen Tiegel entwässert resp. geschmolzen wurde. Um es ferner für die Dampfdichtebestimmung des Eisenchlorids sieden zu lassen, verwendeten Sie ebenfalls einen hessischen Tiegel, aber von 195 mm Höhe, 130 mm oberem Durchmesser und 15 bis 20 mm Wandstärke, in welchen für jeden Versuch 500 g entwässerte Substanz kam. Der hierzu dienende Apparat hatte eine Birne von nur 120 mm Höhe; er tauchte bis zu 150 mm in die Dämpfe des siedenden Zinn-

---

1) JB. f. 1878, 30 f.; f. 1879, 48 f.

ürs ein, welches Sieden durch einen Kohlenofen bewirkt le, wobei zugleich der Tiegel mittelst eines durchbohrten ablechdeckels verschlossen war. Im Mittel aus sechs Veren fanden Sie hiernach die Dichte $d = 8{,}383$ bei 606° lepunkt des Zinn*chlorürs*)[1]; wobei aber zu bemerken ist, dafs dieser Temperatur etwa $^1/_8$ des Eisenchlorids in Chlorür verdelt war. Um die Dampfdichte des Chlorids bei noch höherer nperatur zu bestimmen, bedienten Sie Sich des von Mening und Meyer[2]) beschriebenen Pyrometers aus Platin, :her innerhalb einer Porcellanröhre, die sich im Perrot'schen i befand, aufgehängt wurde, derart, dafs die Birne in den sesten Theil kam. Oben war die Röhre mit einem zweiligen Chamottedeckel verschlossen. Mit der auf die Art von bis 775° gesteigerten Temperatur ergab sich im Mittel aus Versuchen $d = 5{,}43$; zugleich hatte sich aber etwa $^1/_3$ des orids zu Chlorür dissociirt. Wurde endlich die Temperatur 1050 bis 1300° gebracht, durch directes Erhitzen des Platinifses des Pyrometers bis zur hellen Rothgluth, so fand sich Dichte von $\pm 5{,}1$, allerdings unter Dissociation von etwa $^1/_5$ Chlorids. — Nach obigen Untersuchungen darf angenommen den, dafs ein Molekül des *Eisenchlorids* von der Formel Fe_2Cl_6 Gasform[3]) nicht existirt, selbst in Rücksicht auf die bei hohen mperaturen erfolgende partielle Dissociation des Chlorids. Um er eine solche Dissociation von vornherein auszuschliefsen, lten Sie den Dampfdichteapparat statt mit Stickstoff mit ckenem Chlor und bestimmten das beim Erhitzen austretende ztere derart, dafs Sie es in ein geräumiges, mit trockener Luft üllltes Reservoir leiteten und das hieraus nunmehr verdrängte lum Luft über Wasser auffingen und mafsen. Derart erhielten im Schwefelbade die Dichte 10,65, in der Temperatur des denden Phosphorpentasulfids $d = 9{,}25$ im Mittel, also Zahlen, mit denen in der Stickgasatmosphäre enthaltenen so gut wie ntisch waren. Es scheint mithin, dafs das *Eisenchlorid* durch Formel $FeCl_3$ auch im Gaszustande repräsentirt werden mufs

---

[1]) Dieser JB., S. 142. — [2]) JB. f. 1887, 203. — [3]) Vgl. JB. f. 1879, 49.

und mithin die Annahme der Vierwerthigkeit des *Eisens* hinfällig ist.

C. Friedel und J. M. Crafts[1]) kamen dagegen für das *Molekulargewicht* des *Eisenchlorids* zu folgenden, mit denen von Grünewald und Meyer[2]) differirenden Resultaten. Rücksichtlich der Anwendung von *Chlor* als Atmosphäre, innerhalb welcher nach Letzteren die Vergasung des Eisensalzes zur Vermeidung der Dissociation vor sich ging, haben Erstere die Dichte dieses Gases (sowohl mittelst Braunstein als Dichromat dargestellt) bei verschiedenen Temperaturen geprüft und allerdings gefunden, dafs diese Dichte erst zwischen den Temperaturen von 357 und 440° normal ist (gefunden 2,451 bis 2,448; berechnet für Cl_2 2,449), während sie bei niederen Wärmegraden (20 bis 23°) im Mittel 2,471 beträgt. Im Uebrigen operirten Sie genau, wie bei der Dampfdichtebestimmung des Aluminiumchlorids[3]) und demgemäfs auch bei relativ niederen Temperaturen. Sie fanden nun, entgegen den Beobachtungen von Meyer und Grünewald, dafs das Eisenchlorid schon von 440° an (Siedepunkt des Schwefels) sich partiell dissociire und dafs das so entstehende Chlorür sich auf dem Boden des Gefäfses dauernd (in wenig gefärbten Krystallen) absetzt, ohne sich wieder mit dem umgebenden Chlor zu vereinigen, da dasselbe bei 440° nicht flüchtig ist; eine Beobachtung, die sich im Luftbade leicht machen läfst. Die Dichte des Chlorids betrug bei dieser Temperatur nach zwei Versuchen 10,75 resp. 10,97 (Theorie für Fe_2Cl_6 = 11,25), also eine Zahl, die mit der von Meyer und Grünewald bei 448° gefundenen Gröfse (10,49) leidlich übereinstimmt. Während aber Letztere aus der nicht völligen Coïncidenz dieser Zahl mit der Theorie zum Schlufs kommen, dafs (wie Sie auch für höhere Temperaturen gefunden) nicht die Formel Fe_2Cl_6, sondern die halb so grofse $FeCl_3$ dem Eisenchlorid zukomme, schliefsen Friedel und Crafts aus der von Ihnen gefundenen, etwas höheren Gröfse, welche unter augenscheinlicher, wenn auch geringer Dissociation,

---

[1]) Compt. rend. **107**, 301. — [2]) Vorige Abhandlung. — [3]) Dieser JB. S. 131 ff.

und zwar schon bei 440° resultirte, dafs in höherer Temperatur, selbst im Chlordampf, eine um so gröfsere Dissociation stattfinde, und mithin die wahre Dichte nur aus den bei niederer Temperatur gefundenen Zahlen abgeleitet werden könne. In Uebereinstimmung mit dieser Ansicht haben Sie in der That nachgewiesen, dafs beim Erhitzen im Luftbade innerhalb der Temperaturen 321 bis zu höchstens 442°, und zwar in einer Atmosphäre von Chlor, das *Eisenchlorid* sich ohne den geringsten Absatz von Chlorür verflüchtigt. Die hierzu nöthigen Temperaturen wurden mit Schwefel sowie Quecksilber bei entsprechenden Tensionen gewonnen; den *Siedepunkt* des Chlorids bestimmten Sie dabei zu 280 bis 285°, der Schmelzpunkt liegt bei 301°, also höher. Folgende Tabelle giebt die Einzeldaten und zugleich die den Siedepunkten des Schwefels entsprechenden Drucke an:

[illegible]	Tension in atm.	Dichte	Barometer (auf 0° red.)	Inhalt des Gefäfses	Restirendes Chlor in ccm	Druck des Chlors in mm	Temperatur des Chlors	Gewicht des Chlors in g	Ueberschufs in g	Verdrängte Luft	
2°	0,14	11,30	766,0	317,5	117,14	751,3	17,5°	0,3476	0,2465	0,3865	Kochender Schwefel b. Atmosphärendruck
2	0,27	11,66	766,0	340,3	103,4	743,5	21,5	0,2997	0,400	0,4074	
0	0,50	11,85	763,75	327,7	78,0	753,4	20,0	0,2302	1,0935	—	Siedendes Quecksilber b. Atmosphärendruck
9	0,12	12,04	757,0	255,2	115,45	757,0	24,0	0,3085	0,2205	0,3032	
2	0,19	12,47	757,15	245,7	98,0	756,6	23,4	0,2870	0,3484	0,2920	Siedendes Quecksilber unter 407 mm Druck
6	0,23	11,41	757,0	247,2	95,55	753,0	22,8	0,2791	0,3732	0,2920	Siedendes Quecksilber unter 377,4 mm Druck

L. F. Nilson und O. Pettersson[1]) berichteten über die *Dampfdichten* resp. *Molekulargröfsen* der *Chloride* des *Indiums*, *Galliums*, *Eisens* und *Chroms*, indem Sie zugleich über die Indiumchloride neue Untersuchungen anstellten. Sie fanden zunächst, dafs Indium aufser dem bis dahin bekannten[2]) Chlorid

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 657; Chem. Soc. J. 53, 814, 829. — [2]) Winkler, JB. f. 1867, 266; über die Formel vgl. V. und C. Meyer, JB. f. 1879, 48 f.

(In_2Cl_6 oder $InCl_3$) noch zwei andere, durch die einfachen Formeln $InCl_2$ resp. $InCl$ zu repräsentirende Chloride bildet. Erhitzt man nämlich das Metall bei seiner Schmelztemperatur in einem Strome von trockenem und luftfreiem Chlorwasserstoffgase, so erhält man das *Dichlorid*, $InCl_2$, welches letztere im Chlorstrome durch gelindes Erwärmen leicht in das Trichlorid übergeht. Aus der anfangs rothbraunen, Indiummonochlorid (s. u.) enthaltenden Flüssigkeit entsteht allmählich eine bernsteingelbe Lösung von reinem Indiumdichlorid, welche beim Erkalten des zur Erhitzung benutzten Glasrohres zu einer weifsen, strahligen Krystallmasse erstarrt, die in Nadeln bei stärkerem Erhitzen sublimirt. Zur Reinigung destillirt man dieses Chlorid innerhalb trockener, luftfreier Kohlensäure; dasselbe zerfliefst an feuchter Luft, hält sich jedoch in trockener unverändert; durch Wasser wird es zu Indium und Indiumchlorid zersetzt, indem das Metall als schwammige Masse ausfällt: $3 InCl_2 = 2 InCl_3 + In$. Das *Monochlorid*, $InCl$, bildet sich zwar vorübergehend bei der Darstellung des Dichlorids, kann aber nicht wohl direct, sondern nur aus letzterem und zwar derart gewonnen werden, dafs man dasselbe innerhalb eines ausgezogenen Glasrohres auf überschüssiges Indiummetall destillirt und mit diesem, nach dem Abschmelzen des Rohres, über freier Flamme erhitzt. Es bildet sich sodann eine tief rothbraun gefärbte, flüssige Masse, die beim Erkalten zu einer glasigen oder strahligen Substanz vom Aussehen des Rotheisensteins erstarrte. Zur Reinigung läfst sich dieses Monochlorid im Kohlensäurestrome destilliren, wobei das überschüssige Indium zurückbleibt; im reinen, geschmolzenen Zustande zeigt es bei dünneren Schichten eine schön rothe, in dickeren eine fast schwarze Flüssigkeit. An der Luft zieht es bald Feuchtigkeit an, zerfliefst und zerlegt sich dabei allmählich in Indiumtrichlorid und Indium: $3 InCl = InCl_3 + In_2$. — Für die *Dampfdichte*bestimmung dieser Indiumchloride bedienten Sie Sich des früher [1]) von Ihnen beschriebenen Apparates und operirten im Uebrigen nach der Meyer'schen [2]) Methode der Luftverdrängung. Das *Trichlorid* bereiteten Sie für diesen

---

[1]) JB. f. 1886, 59. — [2]) JB. f. 1878, 30 f.; f. 1886, 58.

Zweck aus dem Dichlorid mit Chlor; Sie sublimirten es danach aus einem verjüngten Glasrohre innerhalb eines Stromes von Kohlensäure in ein Platinröhrchen, welches vorher gewogen war und aus welchem später, nach Aufnahme des Chlorids, ein Eimerchen geformt wurde. Letzteres kam, nach erneuter Wägung, in den Apparat, der nunmehr im Dampfe von Schwefel, sowie Zinnchlorür erhitzt wurde. Nur mittelst letzterer Substanz [1]) erhielten Sie eine Temperatur (606°), welche annähernd die für $InCl_3$ geforderte Dichte, nämlich $d = 8{,}156$, ergab; eine mit der berechneten (= 7,584) aber ziemlich übereinstimmende Dichte erhielten Sie erst bei 850°: $d = 7{,}391$. Bei noch höherer Temperatur (1048 bis zu 1200°) tritt indefs *Dissociation*, wahrscheinlich in Chlor und Di- resp. Monochlorid ein. — *Indiumdichlorid* zeigte erst bei 1167° eine der Formel $InCl_2$ entsprechende Dichte (gefunden: $d = 6{,}545$; berechnet = 6,362) und diese bleibt selbst bei den zwischen 1300 und 1400° liegenden Temperaturen noch constant ($d = 6{,}435$); auch *Indiummonochlorid* ergab bei den Temperaturen 1100 bis 1150°, resp. 1200 bis 1300°, resp. 1300 bis 1400° die der Formel InCl entsprechenden Werthe: $d = 5{,}296$, resp. 5,377, resp. 5,534 (berechnet $d = 5{,}140$). — *Galliumchlorid*, welchem Lecoq de Boisbaudran [2]) die Formel Ga_2Cl_6 (nach der Dampfdichte bei 273°) gegeben hatte und das von Ihnen direct durch Erhitzen von Gallium in luftfreiem, trockenem Chlorwasserstoffgase bereitet wurde, lieferte im Quecksilberdampf (350°) die Dichte $d = 8{,}846$, im Schwefeldampf (440°) $d = 6{,}118$, im Dampf von Zinnchlorür (606°) $d = 6{,}144$ und endlich bei 1000 bis 1100° $d = 5{,}185$. Hiernach wäre diesem Körper nunmehr die *Formel* $GaCl_3$ (d berechnet = 6,08) zuzuschreiben, da die derselben entsprechende Dichte zwischen 440 und 606° sich als constant erwies. Bei 1000° würde indefs das Galliumchlorid Dissociation erleiden. *Galliumchlorür* [2]), welches von Ihnen analog dem Indiummonochlorid (s. oben) dargestellt wurde und das Sie als eine Krystallmasse beschrieben, die ge-

[1]) Ueber den Siedepunkt des Zinnchlorürs siehe diesen JB.: Biltz und Meyer, S. 142. — [2]) JB. f. 1881, 223 ff.

schmolzen eine wasserhelle, lichtbrechende, destillationsfähige, an der Luft rauchende Flüssigkeit vorstellt, ergab bei 1000 bis 1100° die Dichte $d = 4{,}823$ (berechnet für $GaCl_3$: $d = 4{,}859$), bei 1300 bis 1400° jedoch $d = 3{,}568$; wonach es oberhalb 1100° (in Weifsgluth) sich dissociirt. — *Eisenchlorür*, welches nach V. Meyer[1]) in der Dampfdichte Zahlen ergab, welche zwischen den für $FeCl_2$ und Fe_2Cl_4 geforderten lagen, zeigte nach Ihnen in heller Weifsgluth (1300 bis 1400°, resp. 1400 bis 1500°) die Dichte $d = 4{,}340$, resp. $= 4{,}292$, welche der Formel $FeCl_2$ entspricht (berechnet: $d = 4{,}375$). — Endlich wurden auch die Chloride des Chroms untersucht. Zu dem Ende erhitzten Sie das *Chromchlorid*, um ein wenig hygroskopische Feuchtigkeit zu entfernen, in trockener, luftfreier Kohlensäure, ehe Sie dasselbe in den Apparat brachten. Es fand sich dann für d: bei 1065° $= 6{,}135$; bei 1191° $= 5{,}517°$; bei 1277° $= 5{,}421$; bei 1347° $= 4{,}827$ (d berechnet für $CrCl_3 = 5{,}478$). Demnach besitzt das Chromchlorid zwischen den Temperaturen von ± 1200 bis 1300° eine der Formel $CrCl_3$ entsprechende Dichte; und da die Vergasung bei 1065° nur langsam erfolgt, obwohl dennoch eine der für $CrCl_3$ nahe kommende Dichte gefunden wurde, so giebt es wahrscheinlich keine Temperatur, bei welcher ein Chlorid der Formel Cr_2Cl_6 im Gaszustande existiren kann. *Chromchlorür*, welches durch Reduction des Chlorids mit trockenem Wasserstoff bei gelinder, noch nicht zur Rothgluth gesteigerter Hitze dargestellt war und das eine weifse, ins Graue gehende Farbe besafs, vergast selbst bei der intensivsten Hitze des Gebläses ziemlich langsam. Es wurde gefunden: d bei 1300 bis 1400° $= 7{,}80$; bei 1400 bis 1500° $= 7{,}278$; bei 1500 bis 1600° $= 6{,}224$. Da die theoretische Dichte für $CrCl_2 = 4{,}256$ ist, so giebt es also kaum eine erreichbare Temperatur, bei welcher ein Molekül dieser Gröfse in Dampfform gebildet wird. — Im Anschlufs an obige Versuche wurde zur experimentellen Prüfung der Frage nach der Existenz verschiedener *Aluminiumchloride* das bekannte Chlorid mit sehr dünnem Aluminiumblech im Rohr erhitzt. Es ergab

[1]) JB. f. 1884, 57.

sich, dafs so gut wie keine Einwirkung stattgefunden, dafs mithin niedere Chloride des Aluminiums, als der Formel $AlCl_3$ entsprechend, nicht existiren dürften.

C. Friedel und J. M. Crafts [1]) bestimmten die *Dampfdichte* des *Galliumchlorids*, dem Lecoq de Boisbaudran [2]) die Formel Ga_2Cl_6 beigelegt hatte. Sie verwendeten den oben [3]) für die Dichtebestimmung des Aluminiumchlorids beschriebenen Apparat und sublimirten demzufolge das Galliumchlorid in der dort beschriebenen Weise innerhalb einer Stickstoffatmosphäre, benutzten indefs als Erhitzungscylinder eine Capillarröhre, mittelst welcher Sie, unter Anwendung einer sehr geringen Menge Substanz, vier Dichtebestimmungen auszuführen vermochten. Als Heizmassen benutzten Sie die siedend heifsen Dämpfe von Benzophenon (unter Atmosphärendruck, 307°), von Quecksilber (unter Atmosphärendruck, 357,15°, sowie unter 1090,20 mm, 377,6°) und von Naphtalin (unter 1138 mm Druck, 237°). Sie fanden dabei die entsprechenden Dichten 10,61 (bei 307° unter 0,87 atm.), 9,08 (bei 357,15° unter 0,64 atm.), 7,82 (bei 377,6° unter 0,57 atm.) und 11,73 (bei 237° unter 0,24 atm.) Die letztere Zahl fällt mit der von Lecoq de Boisbaudran [2]) bei der gleichen Temperatur (237°) gefundenen (11,9) fast zusammen und stimmt auch so ziemlich mit der für Ga_2Cl_6 theoretisch geforderten Dichte (12,2) überein; aber schon von 307° an vermindert sich die Dichte sehr bemerkenswerth, ganz abgesehen von den für 357 und 377° gefundenen Zahlen. Gegenüber den Ansichten von Nilson und Pettersson [4]), welche dem Galliumchlorid die *Formel* $GaCl_3$ haben zusprechen wollen (gegründet auf die bei hohen Temperaturen gefundene Dichte), bemerken deshalb Friedel und Crafts, dafs nach Ihren Untersuchungen letztere Formel nur eine scheinbare, auf Dissociation begründete sei. Im Uebrigen führen Sie die von Ihnen constatirte, von der Theorie etwas stark abweichende Zahl auf eine Spur Feuchtigkeit zurück, die Ihrem Präparate anhaftete.

---

[1]) Compt. rend. 107, 306. — [2]) JB. f. 1881, 225. — [3]) S. 132. — [4]) In der JB. f. 1887, 69 erwähnten Abhandlung; siehe auch diesen JB., S. 139.

H. Biltz und V. Meyer[1]) haben die Bestimmung der *Dampfdichte* von *Zinnchlorür*[2]) wiederholt, und zwar mit Hülfe der Anwendung von Platingefäfsen. Sie stellten zunächst hierbei die *Siedetemperatur* des Zinnchlorürs fest, indem Sie Sich dabei des von Goldschmidt und Meyer[3]) angegebenen, mit einem Luftthermometer versehenen *Apparates* bedienten. Um die schweren Dämpfe des Zinnchlorürs möglichst im Apparate aufsteigen zu lassen, verwendeten Sie einen solchen von möglichst kleinen Dimensionen und verdampften aufserdem innerhalb eines geräumigen Tiegels aus hessischem Thon (Eisen wirkt auf kochendes Zinnchlorür heftig ein) mittelst eines Kohlenofens. In diesen Tiegel, welcher mit einem Eisenblech oben verschlossen war, kam, mittelst eines Schlitzes in letzterem, der gläserne, nur 43,45 ccm fassende Apparat, welcher eine cylindrische (statt kugelförmige) Gestalt besafs und über welchen ein weiter Schirm von Eisenblech gestülpt war. Mit diesem Apparat bestimmten Sie, unter Anwendung der früher angegebenen Formel, das durch das siedende Zinnchlorür verdrängte Luftvolum, resp. die hieraus berechnete Siedetemperatur des Chlorürs. Dieselbe ergab sich als zwischen den Grenzen 604,5 und 607,7° gelegen und kann daher zu 606° angenommen werden. — Zur Bestimmung der *Molekulargröfse* der Substanz modificirten Sie die Fallvorrichtung an dem von Mensching und Meyer[4]) angegebenen *Apparate* dahin, dafs eine Glasröhre von 106 mm Länge und 4 mm lichter Weite oben durch einen mit Gummischlauch überzogenen Glasstab verschlossen, mit einem im rechten Winkel davon abgehenden, etwas engeren Rohre (3 mm lichter Weite) versehen wurde, mittelst dessen eine Verbindung mit dem Mefsapparat hergestellt werden konnte, und nun in einer Entfernung von 2 cm vom letzteren Rohre, an der entgegengesetzten Seite, ein solches von $3^1/_2$ mm Weite und 30 mm Länge angebracht wurde. Dieses war etwas aufwärts gerichtet; es enthält einen darin auf- und abwärts verschiebbaren Glasstab, welcher am Ende desselben durch einen

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 184. — [2]) JB. f. 1879, 49. — [3]) JB. f. 1882, 47 f. — [4]) JB. f. 1887, 203 f.; vgl. V. und C. Meyer, JB. f. 1879, 48.

sehr dehnbaren Gummischlauch befestigt ist, und welcher gestattet, die auf ihm ruhende, durch das verticale Rohr vorher eingeworfene Substanz, ohne dafs Luft aus dem Apparate entweiche, in diesen einfallen zu lassen. Zur Ausführung der Versuche wurde der Platinapparat (nebst Compensator) in ein weites, innen und aufsen glasirtes Rohr von Berliner Porcellan gebracht und dieses innerhalb eines Perrot'schen Ofens auf die höchst mögliche Temperatur erhitzt; nachdem diese erreicht, leiteten Sie mittelst dünner Zuleitungsrohre aus Platin Stickstoff durch den Apparat, welches Gas aus Natriumnitrat mit Chlorammon und Kaliumdichromat hergestellt, sowie mittelst Kalilauge, glühender Kupferspäne, sodann Schwefelsäure und mit Phosphorsäureanhydrid imprägnirten Asbests gereinigt resp. getrocknet worden war. Ueber das Zuleitungsrohr war ein Kautschukschlauch gezogen, an welchem ein Quetschhahn safs, der nach völliger Füllung geschlossen wurde. Sodann liefsen Sie durch den Schlauch, der in eine Glasspitze endete, durch Schwefelsäure getrocknetes Salzsäuregas streichen, um die letzten Spuren Luft wegzuschaffen, verdrängten hernach die Säure wieder durch (über Schwefelsäure) getrocknete Luft und diese endlich von Neuem durch Stickstoff. Das in Anwendung kommende Zinnchlorür wird durch Destillation aus dem käuflichen bereitet; es ist zweckmäfsig im geschmolzenen Zustande in Glasröhren aufzusaugen und so in Stäbchenform zu bringen; man kann die Stäbchen danach in einem verschlossenen Rohre über Schwefelsäure aufbewahren und später innerhalb vorher gewogener Röhrchen abwägen. Der bei der Dichtebestimmung entweichende Stickstoff wurde der Vorsicht halber (wegen der stofsweise entweichenden Blasen) zunächst nicht in das Mefsrohr, sondern in ein weiteres (3 bis 4 cm), oben mit Schlauch und Quetschhahn versehenes Glasrohr eingeführt, aus welchem letzteren es erst (unter Wasser) in den Mefscylinder gelangte. Die Resultate waren: bei einer Versuchstemperatur von 639° ergab sich die Dichte zu $d = 8{,}76$ resp. 8,34, woraus sich *Molekulargröfsen* berechnen, die *kleiner* sind, als der Formel Sn_2Cl_4 entsprechen. Im Gegensatz zu den früheren Beobachtungen mufs also hiernach gefolgert werden, dafs Moleküle Sn_2Cl_4

nicht im Gaszustande existiren. Bei etwas höheren Temperaturen wurden Dichten gewonnen (bei 678° $d = 8{,}57$; bei 699° $d = 8{,}49$; bei 759,6° $d = 8{,}26$; bei 790,2° $d = 7{,}7$), welche dieses Resultat bestätigen, und endlich kommt eine bei 1113° bestimmte Dichte (gefunden $d = 7{,}08$) der theoretisch für $SnCl_2$ geforderten (berechnet $d = 6{,}53$) sehr nahe, so dafs hiernach das *Zinnchlorür* im Gaszustande wenigstens mit Wahrscheinlichkeit die Formel $SnCl_2$ besitzen dürfte.

E. Paternò [1]) bemerkte in einer kurzen Mittheilung, dafs, während die verschiedenen Derivate des *Phenols* (untersucht wurden Phenol-Methyl- und -Acetyläther, Nitrophenole, Tribromphenol, Pikrinsäure, p-Kresol, Salicylsäure-Methyläther, Thymol, Nitro- und Nitrosophenol, α- und β-Naphtol, sowie Benzylphenol) bei der *Molekulargewichtsbestimmung* nach Raoult [2]) in Benzol eine normale, ihrem Molekulargewicht entsprechende Temperaturerniedrigung zeigen, das Phenol selber davon eine Ausnahme macht. — Ferner giebt, obschon Raoult [3]) selber für *Wasser* als Lösungsmittel eine Ausnahme constatirte, dasselbe dennoch mit Essigsäure als Lösungsmittel die Molekulargröfse H_2O; welchem Resultat Paternò indefs keinen entscheidenden Werth beimifst, da innerhalb der Essigsäure sehr wohl eine Spaltung von $(H_2O)_x$ in xH_2O eintreten könne.

E. Paternò und R. Nasini [4]) bestimmten die Molekulargröfse von *Citracon-*, *Itacon-* und *Mesaconsäure*, sowie der *Fumar-* und *Maleïnsäure* nach der Raoult'schen [5]) Methode. Vorab ist aus den Untersuchungen hervorzuheben, dafs diese Säuren sich dabei als resp. metamer, nicht als polymer ergaben; die Daten für die ersteren drei in wässeriger Lösung sind die folgenden:

---

[1]) Ber. 1888, 3178 — [2]) JB. f. 1884, 119 ff.; f. 1885, 97 f. — [3]) Daselbst. — [4]) Ber. 1888, 2156; Gazz. chim. ital. 18, 158. — [5]) JB. f. 1884, 119 ff.; f. 1885, 97 f.

Concentration der Lösungen	Erniedrigungscoëfficient	Molekulare Erniedrigung für $C_6H_6O_4$
	Citraconsäure.	
0,5847	0,2053	26,69
0,7170	0,1953	25,34
1,5630	0,1727	22,46
3,7370	0,1606	20,88
	Mesaconsäure.	
0,6728	0,1709	22,22
1,373	0,1529	19,88
	Itaconsäure.	
1,081	0,1572	20,44
2,006	0,1495	19,43

Hiernach erhält man also für Ita- und Mesaconsäure, selbst bei sehr verschieden concentrirten Lösungen, normale Werthe, entsprechend der Formel $C_5H_6O_4$; bei Citraconsäure trifft dies indefs nur für concentrirtere Lösungen zu, während die verdünnteren im Gegentheil sehr beträchtliche Abweichungen zeigen. Es scheint mithin bei letzterer Säure eine Spaltung des Moleküls, wahrscheinlich zu *Anhydrid*, durch Wasser vor sich gehen zu können; welcher Vorgang als *Dissociations*erscheinung aufzufassen wäre. — Für *Fumar-* und *Maleïnsäure* wurden folgende Zahlen erhalten:

Concentration der Lösung	Erniedrigungscoëfficient	Molekulare Erniedrigung für $C_4H_4O_4$
	Fumarsäure.	
0,6122	0,1470	17,05
	Maleïnsäure.	
1,243	0,2252	26,12

Hiernach würden also auch Fumar- und Maleïnsäure metamere Verbindungen repräsentiren; die zu hohe molekulare Depression der letzteren liefse sich auf eine Spaltung in Anhydrid und Wasser zurückführen. — Im Anschlufs hieran erwähnten Sie endlich kurz, dafs *Dulcit* mit Mannit ($= C_6H_{14}O_6$) und *Sorbin* mit Glucose ($= C_6H_{12}O_6$) nach der in Rede stehenden Molekulargewichtsbestimmung metamer befunden wurde.

L. Roux und E. Louïse [1]) bestimmten die *Dampfdichte* von *Aluminiumäthyl* von Neuem, gegenüber den früheren Resultaten von Odling und Buckton [2]), welche Letzteren hiernach die Formel $Al(C_2H_5)_3$ aufgestellt hatten. Da Wanklyn [3]) fand, dafs die Organoaluminiumverbindungen wahrscheinlich durch Quecksilber angegriffen werden, so wurde zur Dichtebestimmung nicht die Gay-Lussac'sche, sondern die Methode von V. Meyer [4]), in einer Atmosphäre von Stickgas, verwendet, welches letztere zur Reinigung und Trocknung über eine lange Säule von metallischem Kupfer und endlich durch Reagensröhren geleitet wurde, die mit Chromchlorür versehen waren. Sie erhielten auf die Weise folgende Zahlen: bei 235° (im Chinolindampf) $d = 8{,}1$; bei 258° (im Dampf von siedendem Benzoësäure-Amyläther) $d = 6{,}2$; bei 310° (im Diphenylamindampf) $d = 2{,}5$ und endlich bei 350° (im Quecksilberdampf) ebenfalls $d = 2{,}5$. Da das Aluminiumäthyl nach Ihren Versuchen zwischen 195 und 200° siedet, so hat hiernach dasselbe etwas oberhalb seines Siedepunktes so ziemlich die normale Dichte (berechnet $d = 7{,}92$), und zwar für die *Formel* $Al_2(C_2H_5)_6$, welche letztere mithin festgehalten werden mufs; oberhalb 250° indefs tritt offenbar Dissociation ein, und zwar nicht nur auf die Hälfte, sondern sogar bis auf $^1/_3$ der gewonnenen Dichte; so dafs also die Zersetzung nicht einfach gemäfs der Gleichung $Al_2(C_2H_5)_6 = 2\,Al(C_2H_5)_3$, sondern vielmehr eingehender, etwa nach der folgenden: $Al_2(C_2H_5)_6 = Al_2 + 3\,C_2H_5{-}C_2H_5$ oder auch nach: $3\,Al_2(C_2H_5)_6 = 4\,Al(C_2H_5)_3 + 3\,C_2H_5{-}C_2H_5 + Al_2$ (? die Gleichung des Originals ist unrichtig) vor sich geht.

---

[1]) Compt. rend. **106**, 73; Bull. soc. chim. [2] **50**, 497. — [2]) JB. f. 1865, 467. — [3]) JB. f. 1866, 503. — [4]) JB. f. 1878, 30 f.; f. 1879, 48 f.

Dieselben[1]) mafsen ebenfalls die Dampfdichte von *Aluminiummethyl*, für welche Odling und Buckton[2]) gefunden hatten: bei 160° $d = 4{,}1$; bei 240° $d = 2{,}8$. Die Theorie fordert für $Al_2(CH_3)_6$ die Dichte 5,02. Das von Ihnen nach der gewöhnlichen Methode bereitete Präparat siedete gegen 140° und zeigte es sich an der Luft sehr viel leichter zersetzlich, als das homologe Aethylderivat. Für die Bestimmung der Dichte wurde wie oben (in Stickgas) nach Meyer[3]) verfahren und fanden Sie dadurch: bei 182° (Anilindampf) $d = 5{,}1$; bei 216° (Naphtalindampf) $d = 4{,}75$; bei 310° (Diphenylamindampf) $d = 4{,}6$; bei 340° (im Quecksilberdampf) $d = 2{,}4$ und endlich bei 440° (im Schwefeldampf) $d = 1{,}8$. Hiernach zeigt also auch der in Rede stehende Körper wie das Aluminiumäthyl die der *Formel* $Al_2(CH_3)_6$ entsprechende Dichte bis 40° oberhalb seines Siedepunktes; ja selbst bei 310° zeigte sich nur eine geringe Zersetzung. Dieselbe beginnt erst oberhalb dieser Temperatur, natürlich um so mehr, je höher dieselbe gesteigert wird, so dafs die Dichte endlich auf $^1/_3$ des ursprünglichen Werthes hinunter sinkt. — Sie fanden ferner noch, dafs das *Aluminiumäthyl* (S. 146) im Dampfe von siedendem Schwefel sogar die Dichte 1,3 zeigt, also fast die Hälfte der früher (oben) gefundenen Zahl 2,5 für hohe Temperaturen. Um die Natur dieser Zersetzung zu erkennen, wurde das Aethylderivat in Dampfform durch ein Glasrohr geleitet, welches innerhalb eines Blockes von Gufseisen auf 380° erhitzt war. Es fand sich dann nach der Operation im Rohre ein spiegelglänzender Absatz von Aluminium, während das entweichende Gas wesentlich aus Aethylenkohlenwasserstoffen nebst Wasserstoff, gemischt mit kleinen Mengen von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, bestand. Es ist mithin die Zersetzung des Aluminiumäthyls bei 380° eine totale.

H. de Vries[4]) hat mit Hülfe der Gesetzmäfsigkeiten Seiner[5]) *isotonischen Coëfficienten*, der *Plasmolyse*, das *Molekulargewicht* der *Raffinose* bestimmt, welcher letzteren Loiseau[6]) die Formel

[1]) Compt. rend. **106**, 602. — [2]) JB. f. 1865, 468. — [3]) JB. f. 1878, 30 f.; f. 1879, 48 f. — [4]) Compt. rend. **106**, 751. — [5]) JB. f. 1884, 115 f. — [6]) JB. f. 1876, 872.

$C_{18}H_{32}O_{16}.5H_2O$ gab, welche Tollens[1]) dagegen für identisch m
Gossypose[2]) erklärte, indem Er ihr die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.3H_2$
gab; wogegen Scheibler[3]) wiederum die Zusammensetzung na
Loiseau (l. c.) für richtig erklärte, während Er zugleich d
Identität von Raffinose mit Gossypose bestätigte. Tollens u
Rischbiet[4]) stellten sodann endlich, fast zu gleicher Zeit m
Scheibler, für die Raffinose die verdoppelte Loiseau'sc
Formel $C_{36}H_{64}O_{32}.10H_2O$ auf. Das Verfahren, dessen si
de Vries bediente, war nun dasjenige, wonach die isotonisc
Concentration (osmotische Kraft) der Raffinose gegenüber Roh
zucker (als einer Substanz von bekanntem Molekulargewich
festgestellt wurde, ausgehend von der Annahme, dafs diese Coëf
cienten proportional ihrem Molekulargewicht (natürlich innerha
einer Gruppe gleichartiger Körper) sei. Zu dem Ende wurde d
Beginn der Plasmolyse[5]) dieser Körper bei den violetten Zell
der Epidermis der mittleren Blattrippen von *Tradescantia discol*
studirt; wobei Er fand, dafs eine Lösung von Raffinose, die
100 Thln. 5,957 Thle. Substanz enthielt, einer Rohrzuckerlösu
isotonisch äquivalent war, die pro Liter 0,1 Mol. Substanz besa
Nimmt man demzufolge an, dafs 1 Liter *Raffinose* 0,1 Mol. derselb
enthält, so ist das Molekulargewicht der letzteren gleich 595
oder doch ein hiermit nahe zusammenfallendes. Nun repräsent
aber die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}.5H_2O$ das Molekulargewicht 59
während $C_{12}H_{22}O_{11}.3H_2O$ durch die Zahl 396 und $C_{36}H_{64}O$
$.10H_2O$ durch die andere 1188 dargestellt wird; demzufolge wür
die Zusammensetzung der *Raffinose* durch die Formel $C_{18}H_{32}O$
$.5H_2O$ auszudrücken sein.

Die Abhandlung von J. Joly[6]) über die Bestimmung d
specifischen Gewichts dichter oder poröser Körper ist ausführli
in der unten[7]) bezeichneten Quelle erschienen, woselbst auch d
für mehrere *Mineralien* gefundenen Daten verzeichnet sind.

G. van der Mensbrugghe[8]) schrieb eine eingehende A

[1]) JB. f. 1885, 1750. — [2]) JB. f. 1884, 1795. — [3]) JB. f. 1885, 1751.
[4]) Daselbst, S. 1752. — [5]) JB. f. 1884, 115 f. — [6]) JB. f. 1887, 70 f.
[7]) Phil. Mag. [5] 26, 29. — [8]) Belg. Acad. Bull. [3] 16, 31 bis 42.

handlung über den Einflufs der *Capillarität* bei der Bestimmung der *Dichte* [1]), resp. die Mittel, denselben zu paralysiren, bezüglich welcher eingehend zu referiren hier nicht der Ort ist, und aus welcher Folgendes hervorgehoben werden mag. Bezeichnet V das Volum des durch ein Densimeter (in Wasser von 4°) verdrängten Wassers, so besteht die Gleichung: $V = P + 2\pi r F$, in welcher $2r$ den Durchmesser des Stiels des Instrumentes an der Stelle angiebt, wo es die Oberfläche des Wassers berührt, F die Tension des Wassers bei 4° und P das Gewicht des Instrumentes bedeutet. Gilt es nun, die Dichte V/V' genau festzustellen, so ist zunächst auf genaue Theilung des letzteren zu sehen, sodann das Gewicht P zu bestimmen und die Durchmesser $2r$ resp. $2r'$ zu messen, d. h. für das in Wasser ($2r$) resp. in die zu untersuchende Flüssigkeit ($2r'$) eingetauchte Instrument. Endlich mufs man für die Tension des Wassers bei 4° (= 7,6 mg) die Contractionskraft F' der Flüssigkeit kennen, deren Dichte zu bestimmen ist. Man erhält daher die letztere, indem man die augenscheinliche Dichte V/V' mit dem Quotienten $(P + 2\pi r' F')/(P + 2\pi r F)$ multiplicirt.

J. A. Groshans [2]) hat wiederum [3]) eine gröfsere Abhandlung über die *Densitätszahlen* [4]), diesmal angewendet auf wässerige (und auch theilweise alkoholische) *Lösungen* von anorganischen und organischen *Salzen* veröffentlicht. Auch hierüber kann nicht eingehend referirt werden, zumal das Grundlegende und Wichtigste der Arbeit bereits früher [5]) Gegenstand ausführlicher Mittheilung war.

Derselbe [6]) stellte ferner folgende neue Formel auf zur Berechnung der *Molekularvolumina* chemischer Verbindungen bei ihren Siedepunkten. Bezeichnet man mit v_s das Volum beim Siedepunkt, mit a das Molekulargewicht, mit p, q und r die betreffenden Zahlen für die Verbindungen $C_p H_q O_r$ (Densitätszahlen [7]),

---

[1]) Vgl. JB. f. 1869, 39 (van der Mensbrugghe). — [2]) Des dissolutions aqueuses par rapport aux nombres de densité des éléments par J. A. Groshans, Berlin, R. Friedländer u. Sohn, 1888, 103 Seiten. — [3]) JB. f. 1887, 96. — [4]) JB. f. 1882, 34; f. 1884, 46 f.; f. 1885, 48 ff., 51 f. — [5]) Vgl. namentlich JB. f. 1885, 48 ff., 51 f. — [6]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 220. — [7]) JB. f. 1882, 34; f. 1884, 46 ff.

mit B die Summe $p + q + r$ und mit 7,28 endlich eine aus den beobachteten Volumen sich ergebende Constante, so gilt für die *Verbindungen der Fettreihe* die Gleichung $v_s = a + 10(p + q) - 7{,}28\,B$; für diejenigen der *aromatischen Reihe* $v_s = a + 10(p + q) - 15 - 7{,}28\,B$. Hierin findet sich nicht nur die Kopp'sche Regel von der constanten Differenz (= 22) im specifischen Volumen der um CH_2 differirenden Homologen wieder, sondern es kann aufserdem noch die zweite Regel ausgesprochen werden: Eine Verbindung der Fettreihe hat mit einer der aromatischen Reihe ein annähernd gleiches specifisches Volumen, wenn ihre Formeln die Differenz $C_2 - H_4$ aufweisen. Der wahre Unterschied beträgt etwa 0,44. Für die homologen gesättigten und ungesättigten *Kohlenwasserstoffe* der Fettreihe, bei welchen also $B = p + q$ ist, gilt dann gemäfs obiger Formel $(v_s - a)/B$ = Const. = 2,72; sowie für die *aromatischen* die entsprechende Beziehung $(v_s - a + 15)/B$ = Const. = 2,72. Dies zeigte Er an einer Reihe bekannter Verbindungen. Setzt man in die obigen Gleichungen für den Ausdruck $10(p + q)$ resp. $10(p + q) - 15$ den Ausdruck augm. (= augmentum) ein und bedenkt man, dafs B nicht nur, wie in jenen, $= p + q$, sondern allgemein $= p + q + r$ ist, so würde die verallgemeinerte Formel lauten: $v_s = a +$ augm. $- 7{,}28\,B$, in welcher also B die Summe der Densitätszahlen vorstellt. Dieses augmentum ist gleich 10 für jedes Atom C sowie auch H; gleich 0 für eins oder mehrere Atome Sauerstoff; gleich 15 für jedes Atom Cl, Br oder J, und endlich ist zu merken, dafs beim Uebergang von der Fett- zur aromatischen Reihe die Zahl 15 von dem Ausdruck für v_s abzuziehen ist.

Derselbe[1]) hat die Anwendung des obigen Ausdrucks für die Berechnung der Molekularvolumina von *Benzol*, *Naphtalin* und *Anthracen* mitgetheilt. Für Benzol gilt die bereits oben für aromatische Kohlenwasserstoffe mitgetheilte (resp. daraus abzuleitende) Gleichung: $v_s = a - 15 + 2{,}72\,B$ $(B = p + q)$, während für das Naphtalin das augmentum = 30, für das *An-*

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 220.

thracen = 45 ist; natürlich gelten diese Zahlen auch für die entsprechenden Derivate. Da *Phenanthren*[1]) ein mit dem Anthracen (195,82)[2]) so gut wie identisches Molekularvolumen (= 196,71) besitzt, so würde auch für dieses das augmentum = 45 bestehen (berechnet hiernach: v_s = 198,28). Umgekehrt ist das Molekularvolumen von *Hexahydronaphtalin* = 171,2[3]) verschieden von demjenigen des isomeren Cymols[4]) = 184,5, sowie dasjenige des Caprylens[5]) = 177,2 von demjenigen des isomeren Hexahydroïsoxylols[6]) = 164,8, während jede dieser Zahlen mit derjenigen hierfür nach Obigem berechneten leidlich übereinstimmt. — Endlich zeigte Er an einigen Beispielen, dafs die Kopp'sche Regel, wonach das Molekularvolumen des *Kohlenstoffs* (C = 11) gleich der Hälfte desjenigen für Wasserstoff (H = 5,5) in Verbindungen sei, keineswegs allgemein, weder für Verbindungen der Fett- noch der aromatischen Reihe, gültig sei, und gab Er aufserdem die Regel: Wenn zwei, sich in ihrer Zusammensetzung um ein Atom Kohlenstoff unterscheidende *Verbindungen* zur gleichen Reihe (der aromatischen, beziehungsweise Fettreihe) gehören, so unterscheiden sich ihre *Molekularvolumina* um 14,72; wonach für das Molekularvolumen von CH_2 die Gleichung gelte: Vol. CH_2 = 14,72 + 7,44 = 22,16; mithin H_2 = 7,44 wäre[7]).

J. M. Crafts[8]) brachte, bezugnehmend auf die einschlägigen Arbeiten von Lord Rayleigh[9]), eine Arbeit über die Correction der *Dichten* von *Gasen*, welche aus dem Grunde nothwendig ist, weil man bei ihrer Bestimmung die Contraction vergifst, welche ein Ballon erleidet, den man behufs Füllung mit Gas (resp. Wägung des letzteren) zunächst mit der Luftpumpe entleert, dann gewogen, nunmehr mit dem Gas versehen und wieder gewogen hat. Wegen der eingetretenen Contraction besitzt der ausgepumpte Ballon nicht mehr die ursprüngliche Capacität. Er

[1]) JB. f. 1881, 43. — [2]) Daselbst. — [3]) JB. f. 1884, 83 (Lossen und Zander). — [4]) JB. f. 1883, 63 (Schiff). — [5]) Daselbst. — [6]) JB. f. 1884, 83. — [7]) Nach Lossen und Zander (JB. f. 1884, 82 f.) beträgt das Molekularvolumen von H_2 = ±7. — [8]) Compt. rend. 106, 1662. — [9]) Dieser JB.: anorganische Chemie: Dichten von Wasserstoff und Sauerstoff.

fand, daſs ein Ballon von vollkommen kugelförmiger Gestalt und 10,022 Liter Inhalt beim Evacuiren eine Contraction von 0,000247 seines Volumens per Atmosphäre erfuhr. Die von Regnault gegebenen Dichten der Gase corrigiren sich hiernach folgender Tabelle gemäſs, in welcher Δ und P die Correctionen (Δ) resp. Maximalfehler (P) der Wägungen von Regnault angeben, reducirt auf 1 g Gas. L endlich giebt die corrigirten Gewichte für ein Liter Gas.

Gase	d Regnault	d corrigirt	Δ	P	L
Luft	1,00000	1,00000	0,00000	0,00050	1,29349
Stickstoff	0,97137	0,97138	+ 0,00001	0,00050	1,25647
Wasserstoff	0,06927	0,06949	+ 0,00317	0,00088	0,08988
Sauerstoff	1,10564	1,10562	— 0,00002	0,00003	1,43011
Kohlensäure	1,52910	1,52897	— 0,00009	0,00007	1,97772

A. Blümcke[1]) untersuchte in Fortsetzung früherer[2]) Arbeiten die *specifischen Gewichte*, sowie die Dampfspannung einiger Gemische von *schwefliger Säure* und *Kohlensäure*. Es ergab sich zunächst, daſs die Spannkraft ihrer Dämpfe abhängig vom Volum war, mithin die untersuchten Gemische keineswegs gesättigte Dämpfe repräsentirten. In folgender Tabelle sind die durch graphische Interpolation sich ergebenden Werthe der specifischen Gewichte verzeichnet; unter p ferner steht der Gehalt an Kohlensäure auf 100 Thle. Mischung, unter n die Zahl der bei 0° und 760 mm Druck gemessenen Volumina gasförmiger Kohlensäure auf ein gleiches Volumen flüssiger Schwefligsäure, unter α endlich der Coëfficient α aus der Gleichung $V(1 + n\alpha) = (Vs + n\sigma)/S$, in welcher V das anfängliche Volumen der schwefligen Säure, s ihr specifisches Gewicht, σ (= 0,001965) das specifische Gewicht der gasförmigen Kohlensäure bei 0° und 760 mm, sowie S das specifische Gewicht der Mischung bedeutet.

[1]) Ann. Phys. [2] 34, 10 bis 21. — [2]) JB. f. 1884, 73; f. 1887, 79.

p	*n*	spec. G.	*α*	*p*	*n*	spec. G.	*α*
0	0	1,439	—	0	0	1,360	—
10	81	1,404	0,00171	10	77	1,324	0,00183
20	186	1,363	0,00173	20	173	1,281	0,00189
30	314	1,314	0,00178	30	297	1,232	0,00194
40	488	1,262	0,00185				
50	732	1,212	0,00188				

Für die *Dampfspannungen* der Kohlensäure - Schwefligsäure-Mischungen gab Er folgende Tabelle, in welcher die bei etwas abweichenden Temperaturen wirklich gefundenen Gröfsen auf diejenigen der Tabelle interpolirt wurden.

Nr.	Proc. CO_2 der Mischung	Druck in atm. bei							
		—17°	—15°	—10°	0°	10°	20°	30°	35°
1	0,0	—	0,80	1,00	1,53	2,26	3,24	4,52	5,28
2	0,6	—	—	—	1,83	2,66	3,69	5,00	5,78
3	1,0	1,02	—	1,39	2,02	—	—	—	—
4	1,7	—	—	—	2,29	3,11	4,20	5,63	6,44
5	1,7	1,33	—	1,68	2,34	3,20	—	—	—
6	2,6	—	1,80	2,09	2,80	3,68	4,91	6,49	7,35
7	3,5	—	—	—	3,20	3,90	5,11	6,72	7,53
8	4,8	—	—	—	3,82	4,86	6,36	7,24	9,25
9	5,0	—	2,51	3,01	3,93	4,94	—	—	—
10	10,4	4,33	—	5,02	6,42	8,61	11,08	13,77	15,46
11	16,5	5,80	—	7,11	9,09	11,48	14,21	17,73	19,61
12	23,4	7,72	—	9,30	11,79	14,75	18,40	22,74	25,06
13	29,6	—	—	11,60	14,38	18,35	22,96	28,93	30,71

Gegen einige in der Abhandlung auf R. Pictet bezügliche Bemerkungen wendete sich Letzterer [1]).

[1]) Ann. Phys. [2] 34, 734.

Ch. Antoine[1]) leitete aus einer von Zeuner gegebenen Formel zwischen Druck und Volumen des *Wasserdampfs*: $p v^n = c$, sowie der für den Druck allein gegebenen Gleichung: $log\ p = A\left(D - \frac{1000}{\theta}\right) = A D - \frac{1000 A}{\theta}$ folgende Beziehungen für die *Volumina* gesättigter *Dämpfe* ab: $log\ v = 1/n\ (log\ c - log\ p)$ resp. $log\ v = 1/n\ (log\ c - A D) + (1000/n . A/\theta)$. Er hat ferner gefunden, dafs, wenn $n = 1,05597$, demzufolge $1000/n = 947$ gesetzt wird, man eine den Thatsachen genügende Annäherung erhält. Die Coëfficienten A der obigen Formel ergeben sich dann zu folgenden Zahlen:

Wasserdampf . . $A =$	1,6844	Chloroform . . . . $A =$	1,122
Aethyläther . . .	1,185	Chlorkohlenstoff . .	1,1663
Aceton	1,144	Schwefelkohlenstoff	1,202

Schreibt man die Formel für $log\ v$ in der Form $log\ v = k + 947 . A/\theta$, so läfst sich der Coëfficient k für ein gegebenes Volumen v, welches einer bestimmten Temperatur θ entspricht, bestimmen, und können hiernach die Volumina obiger Verbindungen (in Litern) durch folgende Ausdrücke wiedergegeben werden:

Wasserdampf	$log\ v = (1595/\theta) - 1,61585;\ \theta = 230 + t$
Aethyläther	$= (1122/\theta) - 1,52500;\ \theta = 242 + t$
Aceton	$= (1083/\theta) - 1,26000;\ \theta = 220 + t$
Chloroform	$= (1062/\theta) - 1,45600;\ \theta = 219 + t$
Chlorkohlenstoff . . .	$= (1104/\theta) - 1,47700;\ \theta = 220 + t$
Schwefelkohlenstoff. .	$= (1138/\theta) - 1,37340;\ \theta = 246 + t$

Die Abhandlung von A. Perot[2]) über die Bestimmung des *specifischen Volumens* eines gesättigten *Dampfes* ist sehr ausführlich an einer anderen Stelle[3]) erschienen. Hier brachte Er noch einen zweiten *Apparat* zu gedachtem Zwecke in Vorschlag, mit welchem man ebenfalls innerhalb eines Heizbades (aus Rothkupfer) den betreffenden, zur Volumbestimmung dienenden Ballon

---

[1]) Compt. rend. 107, 1143. — [2]) JB. f. 1886, 63 f. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 13, 145 bis 190.

mit bekanntem Inhalt füllt, aber derart, dafs dieser mittelst Hahnverschlufs auf einem unterstellten Gefäfse (einem kleineren Ballon) sitzt, innerhalb dessen die zu untersuchende Flüssigkeit sich befindet, deren Dämpfe in den oberen Ballon, nach dem Erhitzen, dringen und diesen damit anfüllen. Sodann wird am letzteren der zur Flüssigkeit führende untere Hahn geschlossen, an einem oberen ein Aspirator befestigt und hiermit der Dampf aus dem Ballon in ein Absorptionsrohr geführt, wodurch man dessen Gewicht erfährt. — Im Anschlufs hieran beschrieb Er noch eine Vorrichtung zur Bestimmung der *Verdampfungswärme* einer Flüssigkeit, mit Hülfe deren resp. der gefundenen Gröfse für das specifische Volumen man nach der bereits mitgetheilten (l. c.) Gleichung das *mechanische Wärmeäquivalent* der betreffenden Substanz bestimmen kann. Unter Anwendung von *Wasser* wurde hierfür als Wärmeäquivalent 423,95, von *Aethyläther* die Zahl 424,07 und endlich von *Schwefelkohlenstoff* 424,50 gefunden.

T. St. Hunt [1]) berichtigte einen Fehler, der sich bei Seiner Berechnung des *Integralgewichts* (*Volumgewichts*) [2]) von *Wasser* eingeschlichen, daher rührend, dafs für die Gewichte von Wasserstoff und Wasser bei 0° diejenigen bei 100° substituirt wurden. Für 0° und 760 mm Druck erhält man die Zahl 21400,3, welche ungefähr gleich ist dem Product von 17,96 (H_2O) mal 1192 (= 21408) [3]). — Das Integralgewicht von *Eis* berechnete Er ferner zu 1094; *Kalkspath* zu 584 und *Aragonit* zu 630.

A. Kleinstück [4]) beschrieb eine Anwendung des *Pyknometers* für gröfsere Mengen fester Körper.

G. Vincentini und D. Omodei [5]) brachten in einer Arbeit über die *Dichte* einiger *Metalle* im geschmolzenen Zustande, sowie über deren *chemische Ausdehnung* folgende betreffende Tabelle, in welcher D_0 die Dichte des Metalls bei 0°, τ seine Schmelztemperatur, D_τ resp. D'_τ die Dichten im festen resp. flüssigen Zustande bei dieser Temperatur, Δ die procentische *Volum*ände-

---

1) Phil. Mag. [5] 25, 269. — 2) JB. f. 1886, 61; vgl. auch die JB. f. 1887, 5 kurz erwähnte Abhandlung. — 3) Demnach würden nur 1192 Vol. Dampf sich zu 1 Vol. Wasser von 0° condensiren. — 4) Arch. Pharm. [3] 26, 166. — 5) Ann. Phys. Beibl. 12, 176.

rung im Momente des Schmelzens, α den Ausdehnungscoëfficiente des festen, α' den des flüssigen Metalls (nahe dem Schmelzpunkt vorstellt. Auch einige Metalloïde mit den entsprechenden Date enthält die Tabelle.

Metalle	D_0	τ	D_τ	D'_τ	Δ	α	α'
Blei . . .	11,359	325°	11,005	10,645	3,39	$0{,}0_3\,129$	$0{,}0_4\,884$
Cadmium .	8,6681	318	8,3665	7,989	4,72	$0{,}0_3\,170$	$0{,}0_4\,948$
Wismuth .	9,787	271	9,673	10,004	—3,31	$0{,}0_3\,120$	$0{,}0_4\,395$
Zinn . . .	7,3006	226,5	7,1835	6,988	2,80	$0{,}0_3\,114$	$0{,}0_4\,689$
Schwefel .	2,0748	113	—	1,8114	—	$0{,}0_3\,482$	$0{,}0_3\,3540$
Natrium .	0,9724	97,6	0,9519	0,9287	2,5	$0{,}0_3\,278$	$0{,}0_3\,2160$
Kalium . .	0,8624	62,1	0,8514	0,8298	2,6	$0{,}0_3\,299$	$0{,}0_3\,2500$
Phosphor .	1,33676	44,4	1,80654	1,74529	3,5	$0{,}0_3\,520$	$0{,}0_3\,3760$
Quecksilber	13,5960	—38,85	14,193	13,6902	3,67	$0{,}0_3\,179$	—

Aus diesen und anderen Daten folgerten Sie, dafs 1. di untersuchten Metalle, mit Ausnahme des *Wismuths*, sich beim Schmelzen ausdehnen; 2. der *Ausdehnungs*coëfficient für flüssige Kalium, Natrium, Zinn und Quecksilber constant sei; 3. eine vo Carnelley[1]) aufgestellte Beziehung zwischen Ausdehnungs coëfficient und *Schmelzpunkt* nicht bestehe, und endlich, daſ 4. das Verhältnifs des Ausdehnungscoëfficienten im flüssigen zu dem im festen Zustande bei den *Elementen* (mit Ausnahme de Wismuths) nahezu gleich sei (= 1,5).

C. Lüdeking[2]) beobachtete wie Vicentini[3]), dafs, analo dem Wasser, auch das *Wismuth* nicht im festen, sondern i flüssigen Zustande die gröfste *Dichte* zeigt. Dies wurde mi Hülfe eines *Dilatometers* constatirt, welches letztere aus eine Thermometerrohr derart bereitet war, dafs es zuvörderst mi Quecksilber behufs der Calibrirung gefüllt, sodann von diese durch Destillation befreit und zuletzt mit Wismuth in der Wei gefüllt wurde, dafs Er es, während es in einem erhitzten u

[1]) JB. f. 1879, 55. — [2]) Ann. Phys. [2] 34, 21. — [3]) JB. f. 1887, 80.

nunmehr langsam erkaltenden Verbrennungsofen lag, mit der umgebogenen Spitze in das geschmolzene Metall tauchte. Es läfst sich dann beobachten, dafs, bevor letzteres zum Erstarren kommt, eine plötzliche Ausdehnung (nach vorhergehender Zusammenziehung) stattfindet, resp. eine Zusammenziehung, wenn man unmittelbar vor dem Erstarren des *Wismuths* erwärmt. Die derart beobachtete gröfste *Dichte* desselben liegt sehr nahe dem Schmelzpunkt (271°) [1]), nämlich zwischen 268 und 270°. Zwischen 270 und 303° beträgt die *Ausdehnung* des Wismuths nur $^4/_{15}$ von der damit verglichenen des Quecksilbers (durch Füllung des betreffenden Thermometers einmal mit Quecksilber, das zweite Mal mit Wismuth bestimmt); wonach der mittlere Ausdehnungscoëfficient des flüssigen *Wismuths* zu 0,00004425 anzunehmen ist, welcher Werth annähernd demjenigen des cubischen Ausdehnungscoëfficienten für das feste Metall zwischen 0 und 100° (= 0,0000411) gleicht. Die hiervon erheblich abweichende, von Vicentini [1]) gefundene Zahl führte Lüdeking auf die von Jenem angewendete, unzureichende Methode zurück.

Die Arbeit von G. Th. Gerlach [2]) über die *specifischen Gewichte* der wässerigen *Lösungen* von *Salzen* kann auszugsweise schon deshalb nicht gebracht werden, weil das darin enthaltene Material eine Zusammenstellung meist bekannter Daten ist.

B. Brauner [3]) untersuchte die *Dichten* der *Lösungen* von *Ceriumsulfat*, indem Er zugleich der Frage Rechnung trug, ob etwa eine Lösung eines Salzanhydrids identisch sei mit einer solchen eines Salzhydrats. Dies zu untersuchen, erschien bei Ceriumsulfat um so interessanter, als nicht nur, wie sonst allgemein, das wasserfreie Salz löslicher als das Hydrat, sondern erheblich mehr löslich als dieses ist und zudem das Sulfat sich reichlicher in kaltem als in warmem Wasser löst. Wird das wasserfreie Salz in Wasser von 0 bis 3° unter Umrühren gebracht, so löst es sich rasch und vollständig zu 60 Thln. auf 100 Thle. Wasser. Fügt man mehr hinzu, so wird nicht nur die Zuthat

---

[1]) JB. f. 1887, 80. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 271 bis 358. — [3]) Chem. Soc. J. 53, 357.

in Form des Hydrates abgeschieden, sondern unter gleichze Temperaturerhöhung auch ein Theil des bereits Gelösten. sodann die Temperatur von 15⁰ erreicht, so erstarrt All einer krystallinischen Pasta, welche nach dem Umrühren Flüssigkeit ablaufen läfst, die nur 27,88 Proc. des anhydri Salzes enthält. Bei 15⁰ kann eine Lösung des letztere Maximum 31,62 Thle. enthalten; dieselbe giebt aber auch b nach einigem Stehen ein Präcipitat des Salzhydrates und i überhaupt sehr schwierig, eine gesättigte, zugleich aber übersättigte Lösung zu erhalten. — Die Bestimmung der *Di* der *Ceriumsulfatlösungen* geschah mittelst Pyknometer, w eine Genauigkeit bis $\pm 0,00002$ in der Messung gestatteten. Temperatur wurde mit Hülfe eines Geifsler'schen The meters bis auf 0,01⁰ festgestellt und wurden sämmtliche Be mungen bei 15⁰ ausgeführt; die Dichte des Wassers bei 15⁰ s Er gleich 0,999159 (Wasser von $4^0 = 1$) und endlich be Er auch die Lösungen, wenigstens die verdünnten (die co trirten liefsen sich nicht derart behandeln), durch Auspumpe Luft. Zum Eindampfen der Lösungen wurden Platinschale nutzt und hierin (nach dem Verdampfen auf dem Wasser die jeweiligen Rückstände in einem Schwefelbade auf 440 hitzt. — Die experimentellen Daten sind in folgenden zwe bellen niedergelegt, von denen sich die eine (A.) auf wasserf die andere (B.) auf wasserhaltiges Salz bezieht; die erste Col ($x/100$) beider Tafeln giebt die Menge von Salzanhydric 100 Thle. vorhandenes Wasser, die zweite ($1/y$) die A Wassermoleküle an, welche 1 Mol. Salz (Anhydrid oder Hy in Lösung enthält:

A. Lösungen von $Ce_2(SO_4)_3$ bei 15°, bezogen auf 4°.

$x/_{100}$	$^1/_y$	Gefundene Dichte	Mittlere Dichte	d berechnet	Differenz
3,17	995,9	1,030026 1,030071	1,03005 ± 0,00002	1,03006	— 0,00001
6,11	516,6	1,058082 1,058152	1,05812 ± 0,00004	1,05795	+ 0,00017
8,46	373,4	1,080026 1,079983	1,08000 ± 0,00002	1,08003	— 0,00003
9,61	328,7	1,090810 1,090880	1,09085 ± 0,00004	1,09077	+ 0,00008
10,55	299,5	1,099418 1,099362	1,09939 ± 0,00003	1,09952	— 0,00013
12,66	249,5	1,119153 1,119169 1,119171 1,119196	1,11917 ± 0,00002	1,11905	+ 0,00012
14,56	216,9	1,136646	1,13665	1,13651	+ 0,00004
15,64		1,146212 1,146247	1,14623 ± 0,00002	1,14637	— 0,00014
21,19		1,196426 1,196367	1,19640 ± 0,00003	1,19649	— 0,00009
31,62		1,28777	1,28778	1,28788	— 0,00010

B. Lösungen von $Ce_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$.

$x/_{100}$	$^1/_y$	Gefundene Dichte	Mittlere Dichte	d berechnet	Differenz
3,18	994,2	1,030060 1,030068 1,030075 1,030106	1,03008 ± 0,00002	1,03015	— 0,00007
6,31	500,3	1,059961 1,059957	1,05996 ± 0,00000	1,05991	+ 0,00005
8,35	378,4	1,079062 1,079130	1,07910 ± 0,00003	1,07902	+ 0,00008
8,48	372,3	1,080337 1,080282	1,08031 ± 0,00003	1,08029	+ 0,00002
10,53	299,9	1,099292 1,099273	1,09928 ± 0,00001	1,09936	— 0,00008
10,56	299,2	1,099606 1,099564	1,09959 ± 0,00002	1,09960	— 0,00001
11,66	273,2	1,109857 1,109883	1,10987 ± 0,00001	1,10981	+ 0,00006
12,24	257,9	1,115294 1,115300	1,11530 ± 0,00000	1,11521	+ 0,00009
14,52	217,6	1,136180	1,13618	1,13605	+ 0,00013

Die berechneten *Dichten* sind mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate nach einer Formel von A. Seydler gefunden. Letztere lautete für das Anhydrid: $d = 0{,}999665 + 0{,}0096401\,x - 0{,}0000166\,x^2$; für das wasserhaltige Salz: $d = 0{,}999636 + 0{,}0096646\,x - 0{,}00001839\,x^2$, wenn unter x die Salzmengen für 100 Thle. Wasser verstanden werden. — Aus den obigen Zahlen für die beiden Serien folgt zunächst, dafs die Dichten der Lösungen des *anhydrischen Salzes* identisch sind mit denjenigen des *Salzhydrats* und sodann, dafs die sich ergebenden Differenzen lediglich den unvermeidlichen Versuchsfehlern anheimfallen. Endlich mufs erwähnt werden, dafs, wenn Lösungen des Hydrats sowie des Anhydrids gleicher Concentration in gleicher Weise auf dem Wasserbade verdampft werden, diejenigen des Anhydrids monokline Prismen der Formel $Ce_2(SO_4)_3 . 5\,H_2O$ absetzen, während die Lösungen des obigen Hydrats, $Ce_2(SO_4)_3 . 8\,H_2O$, mehr geneigt sind, rhombische Octaëder der gleichen Zusammensetzung abzuscheiden.

Die Arbeiten von C. Puschl[1]) über das Verhalten der *Gase* zu den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac, sowie dasjenige des *Wasserstoffs*[2]) zum Mariotte'schen Gesetz, sind auch in der unten verzeichneten Quelle[3]) zu finden. — In einer Fortsetzung dieser Untersuchungen hat Derselbe[4]) das Verhalten der *Gase* zum Mariotte'schen Gesetze bei sehr hohen Temperaturen studirt; sowie ferner eine Abhandlung über die Zusammendrückbarkeit der *Gase* und *Flüssigkeiten*[5]) geschrieben, welche Arbeiten, wie die obigen, lediglich mathematisch-physikalischen Inhalts sind.

E. H. Amagat[6]) befafste Sich mit der Untersuchung über die Compressibilität von *Gasen*. Die Methode (resp. der Apparat dazu) war die gleiche wie die für Flüssigkeiten[7]) angewendete und konnte zunächst constatirt werden, dafs die erhaltenen Zahlen

---

[1]) JB. f. 1887, 101 f. — [2]) Daselbst, S. 102. — [3]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 54 bis 64; 96, 313. — [4]) Monatsh. Chem. 9, 93; Wien. Akad. Ber. IIa. 97, 142. — [5]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 1028. — [6]) Compt. rend. 107, 522. — [7]) JB. f. 1877, 70; f. 1886, 128 f.; f. 1887, 149 f.

werthe wesentlich von denjenigen Natterer's[1]) abwichen, derart, dafs für die gleiche Volumreduction ein viel höherer Druck erforderlich war, als Letzterer ihn angiebt. Die Versuche betrafen: *Sauerstoff*, *Wasserstoff*, *Stickstoff* und *Luft*, und beziehen sich die nachfolgenden Daten lediglich auf starke Drucke. Unter der Annahme, es nehme das betreffende Gasvolumen bei 760 mm Druck und 15° das Volumen 1 ein, so zeigt es bei den angegebenen Drucken und der gleichen Temperatur folgende Volumina:

Druck in atm.	Luft	Stickstoff	Sauerstoff	Wasserstoff
750	0,002200	0,002262	—	—
1000	0,001974	0,002032	0,001735	0,001688
1500	0,001709	0,001763	0,001492	0,001344
2000	0,001566	0,001613	0,001373	0,001161
2500	0,001469	0,001515	0,001294	0,001047
3000	0,001401	0,001446	0,001235	0,000964

Berechnet man hiernach den *Compressibilitätscoëfficienten* von 500 zu 500 atm., so erhält man die folgenden Daten:

Druckgrenzen in atm.	Luft	Stickstoff	Sauerstoff	Wasserstoff
750 bis 1000	0,000411	0,000407	—	—
1000 „ 1500	0,000268	0,000265	0,000258	0,000408
1500 „ 2000	0,000167	0,000170	0,000160	0,000272
2000 „ 2500	0,000123	0,000122	0,000115	0,000197
2500 „ 3000	0,000093	0,000091	0,000091	0,000158

Demzufolge besitzen Sauerstoff, Stickstoff und Luft unter starken Drucken nahezu den gleichen Compressibilitätscoëfficienten; verglichen mit demjenigen von Flüssigkeiten, besitzen die letzteren Gase bei 3000 atm. den betreffenden Coëfficienten für Alkohol[2]) bei 1 resp. 8 atm., während derjenige des Wasserstoffs dem

[1]) JB. f. 1851, 59; f. 1854, 87. — [2]) JB. f. 1877, 70.

Coëfficienten für Aether [1]) bei 1 atm. entspricht. — Bei steigender Temperatur vergröſsert sich natürlich der Compressibilitätscoëfficient, wie eingehend für Wasserstoff gezeigt wurde. Endlich fügte Er noch eine Tabelle der *Dichten* jener Gase bei, wonach hierfür die folgenden (augenscheinlichen resp. wirklichen, letztere in Klammern gesetzten) Daten gelten: *d* bei 3000 atm., bezogen auf Wasser, für *Sauerstoff* 1,0972 (1,1054), *Luft* 0,87?? (0,8817), *Stickstoff* 0,8231 (0,8293) und *Wasserstoff* 0,0880 (0,0887).

Ein nachgelassenes umfangreiches Manuscript von S. v. Wroblewski [2]) beschäftigt sich in eingehender Weise mit der (nach Ihm theoretisch möglichen) Zusammendrückbarkeit des *Wasserstoffs* resp. den Versuchen zur Verflüssigung desselben. Ein bestimmtes Resultat wurde für die Verflüssigung nicht erhalten. Es kann daher hier wesentlich nur über die Compressibilität referirt werden. Es ist demzufolge zu verzeichnen, daſs sich 1. die Untersuchungsmethode auf die Comprimirung bei vier Temperaturen: derjenigen des Dampfes von siedendem Wasser, der Schmelztemperatur des Eises, der Siedetemperatur des Aethylens und derjenigen des Sauerstoffs, (alle Temperaturen unter Atmosphärendruck) erstreckte; mithin auf ein Intervall der Temperaturen + 100 bis — 183°. Die Drucke betrugen 1 bis 70 Atmosphären. 2. Die Darstellung des Gases geschah mit aller Sorgfalt aus reinstem Zink und verdünnter, mit etwas Platinchlorid versetzter reiner Schwefelsäure in einem mit Eis gekühlten Gefäſse; es wurde darauf mit Wasser, Baryumnitrat, Baryt, Bleinitrat und Silbersulfat gewaschen, in einem kleinen, mit Wasser gefüllten Glockengasometer gesammelt, mit Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet und dann in dem Grade, wie die Gasentwickelung vor sich ging, langsam (vor dem Gebrauch) auf 100 atm. comprimirt. Zur Comprimirung diente eine für hohe Drucke eingerichtete Natterer'sche Pumpe. — Ueber die Versuche mit siedendem Wasser, Eis und Aethylen sind ausführliche Tabellen gegeben, und wurde aus den betreffenden Daten eine Anpassung an die Formel $vp = a + bp - cp^2$ zu gewinn[en]

[1]) JB. f. 1886, 129. — [2]) Monatsh. Chem. 9, 1067, 59 Seiten.

versucht, in welcher letzteren v das Volumen, p den Druck, sowie a, b und c Functionen der Temperatur sind. In der That ergab sich die Anwendbarkeit dieser Gleichung, welches beweist, dafs der *Wasserstoff* zwischen den Drucken von 1 bis 70 atm. nicht nur bei 100° (genau bei 99,14°, dem von Ihm bei Seinen Versuchen beobachteten Siedepunkt des Wassers) und 0°, sondern auch bei — 103,55° (Siedepunkt des Aethylens) sich so verhält, wie Regnault ihn bei gewöhnlicher Zimmertemperatur und Amagat [1]) zwischen 17,7 und 100,1° fanden; d. h. also, dafs das Product vp bei Zunahme des Druckes selbst bei der Temperatur des siedenden Aethylens stets im Wachsen begriffen ist. Bei der Temperatur des siedenden Sauerstoffs [2]) verhält sich der Wasserstoff bereits derart, wie alle Gase bei gewöhnlicher Temperatur; d. h. das Product vp nimmt zuerst mit der Druckzunahme ab, in der Nähe von 14 atm. beobachtet man sodann ein Minimum, wonach wieder ein Ansteigen von vp beginnt. Von 16 atm. an können die Beobachtungen durch die Formel $v(p) = 0{,}3322739 + 0{,}0002599317\,(p) + 0{,}0000003091856\,(p)^2$ dargestellt werden. — Im Uebrigen wird die *Isotherme* durch folgende vier Gleichungen wiedergegeben, von denen die letztere die soeben für den siedenden Sauerstoff vermerkte ist: bei 99,14°: $v(p) = 1{,}361299 + 0{,}001360051\,(p) - 0{,}000004099268\,(p)^2$; bei 0°: $v(p) = 0{,}997393 + 0{,}001308924\,(p) - 0{,}000004257472\,(p)^2$; bei — 103,55°: $v(p) = 0{,}6187044 + 0{,}00087512\,(p) - 0{,}0000026916\,(p)^2$; bei —182,446°: $v(p) = 0{,}3322739 + 0{,}0002599317\,(p) + 0{,}0000003091856\,(p)^2$. Von diesen sind die drei ersten für Drucke von 1 bis 70 atm., die vierte ist für solche von 16 bis 70 atm. gültig. Auf Grund des in diesen Gleichungen enthaltenen Beobachtungsmaterials kommt man dann für p zu dem Ausdruck: $(p) = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{K}{\varepsilon^T v^2}$, in welchem T die absolute Temperatur des Gases darstellt, $R = 1/273$, $\alpha = 0{,}00111665$, $K = 0{,}00051017$ und $\varepsilon = 1{,}003892$ ist. — Zwei (letzte) Capitel der Arbeit behandeln „den kritischen Zu-

[1]) In der JB. f. 1880, 63 ausgezogenen Abhandlung. — [2]) JB. f. 1885, 139 (—181,5°).

stand“ und den „übereinstimmenden Zustand“ (nach einem v der Waals'schen Ausdruck). Es wird darin die Möglichk dargethan, aus seiner Isotherme den *kritischen Punkt* eines *Ga* zu berechnen, und zwar gestützt auf einschlägige Entwickelun von Sarrau, van der Waals u. A. (in den JB. nicht üb gegangen). Er leitete auf die Weise für *Wasserstoff* die kritis Temperatur — 240,4° unter dem kritischen Druck von 13,3 atm.

In einer Arbeit von Th. Andrews [1]), betitelt: „Ueber Eigenschaften der Materie im gasförmigen und flüssigen stande“ [2]), wurden Versuche mitgetheilt über die *Compressibil* von *Gasgemischen* aus *Kohlensäure* und *Stickstoff*, von welc Gasen erstere bekanntlich leicht zu verflüssigen ist. Die hier sich etwa ergebenden Gesetzmäfsigkeiten würden also (u hohen Drucken) Gemische von *Flüssigkeiten mit Gasen* betref und sollten die Untersuchungen auch vor Allem dazu dienen, Gültigkeit des Dalton'schen Gesetzes für solche Gemische prüfen, zum Unterschiede von wirklichen Lösungen von Ga in Flüssigkeiten. Die Temperatur betrug in vier Versuchsrei resp. 2,2°, 7,5°, 31,3° und 48,4°, während die dabei zur Ausüb kommenden Drucke zwischen resp. 42,05 und 123,40 atm., 3 und 283,90 atm., 42,26 und 221,70 atm., sowie endlich 41,90 223,60 atm. variirten. Angewendet wurde im Uebrigen stets Gemisch von 3 Vol. Kohlensäure und 4 Vol. Stickstoff. In kei einzigen Falle liefs sich merkwürdiger Weise (dem Verhalten ungemischten Gases zuwider) eine Verflüssigung der Kohlens wahrnehmen, obschon z. B. in der ersten Versuchsreihe die T peratur fast 29 Grade unterhalb ihres kritischen Punktes [3]) Ferner zeigten die nach den Resultaten construirten Curven z lich erhebliche Abweichungen von der Theorie, so dafs also Dalton'sche Gesetz der *Dampfspannungen* für die in stehenden Fälle nicht mehr gültig erscheint, d. h. allgemein mehr, oder vielmehr nur annähernd, gültig für Gemische

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 13, 411; siehe auch Ann. Phys. Beibl. 12, — [2]) Vgl. dessen frühere Arbeit JB. f. 1870, 25. — [3]) Daselbst, (= 30,92°).

Gasen und Dämpfen. Aufserdem läfst sich schliefsen, dafs die Beigabe eines sogenannten permanenten Gases zu einem comprimirbaren den *kritischen Punkt* des letzteren herabdrückt. Um diese letztere Thatsache genauer zu präcisiren, machte Er noch mehrere Versuche mit verschieden zusammengesetzten Gemischen, wobei sich Folgendes herausstellte: Für ein solches von 6,2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoff, welches also 13,9 Proc. Stickstoff enthielt, erschien erst bei 48,3 atm. Druck und der Temperatur 3,5° eine Flüssigkeit, deren Volumen durch Druckerhöhung vergröfsert wurde. Bei der Erhöhung des Druckes bis auf 102 atm. gelang es sogar, das dabei anfangs noch restirende Gasvolumen von 1,7 Vol. durch verlängerte Wirkung gänzlich zum Verschwinden zu bringen, so dafs offenbar der *Stickstoff* sich in der flüssigen *Kohlensäure* aufgelöst hatte. Für ein Gemisch aus 1 Vol. Stickstoff und 3,43 Vol. Kohlensäure (enthaltend 22,5 Proc. Stickstoff) lag der kritische Punkt bei 14° unter dem correspondirenden Druck von 98 atm.; bei 6,3° unter 90,9 atm.; bei 9,9° unter 92,7 atm.; bei 13,2° unter 94,4 atm. Um zu constatiren, ob während der *Diffusion* der *Gase* unter starkem Druck eine Volumänderung stattgefunden habe, liefs Er dieselben ungefähr 24 Stunden hindurch unter demjenigen Druck stehen, bei welchem die Beobachtung gemacht werden sollte, las dann das Volumen ab (unter Notirung von Druck und Temperatur) und unterwarf das Gemisch, um die Kohlensäure zu verflüssigen, einem starken Druck, sowie einer Temperatur von — 12°. Hiernach wurde Druck und Temperatur wieder auf den ursprünglichen Zustand gebracht und das Volumen von Neuem abgelesen. Es zeigte sich sodann eine Verminderung desselben um ein Sechzigstel; während aber nunmehr das Ganze unter gleichem Druck und gleicher Temperatur längere Zeit hindurch verblieb, fand eine langsame Diffusion statt, wonach allmählich das ursprüngliche Volumen wieder eintrat. Bei der Diffusion findet demzufolge eine Volumvergröfserung statt, welche, wenn jene durch starken Druck und starke Temperaturerniedrigung aufgehoben wird, einer Volumverminderung Platz macht, die wiederum, wenn nunmehr erneute Diffusion erfolgt, die Vergröfserung wieder herstellt.

L. Cailletet[1]) beschrieb einen *Apparat*, welcher gestattet, eine Substanz inmitten eines comprimirten *Gases* auf eine hohe *Temperatur* zu erhitzen. Mit demselben läſst sich eine Erhitzung bis in die Nähe des schmelzenden Platins erzielen, indem man dabei zu gleicher Zeit nach Belieben sowohl das Gas als auch den Druck ändern kann. Er besteht aus einem Eisenblock, der in seinem Inneren einen cylindrisch geformten, $^1/_4$ Liter fassenden leeren Raum mit Metallverschluſs trägt. An letzterem ist ein Metallstück befestigt, an welchem wiederum ein kleines Gefäſs aus Platin hängt, das die zu erhitzende Substanz aufnimmt. Durch den Block ist eine Oeffnung gebohrt, an welche ein capillares Kupferrohr angeschmolzen ist, das zu dem Behälter mit dem comprimirten Gase führt. Endlich ist noch ein Fenster zur Beobachtung aus dickem Glase angebracht, welche letztere übrigens mit Hülfe eines Spiegels geschieht. Der Apparat für das zu comprimirende Gas besteht aus einem Behälter mit Quecksilberpumpe und Manometer.

F. Fuchs[2]) schrieb eine gröſsere Abhandlung über das Verhalten einiger *Gase* zum Boyle'schen Gesetz, welche hier des Ausführlichen nicht wiedergegeben werden kann und woraus daher nur das Wichtigste hervorzuheben ist. Die einschlägigen Versuche wurden mit *Luft*, *Kohlensäure*, *schwefliger Säure* und *Wasserstoff* angestellt; das Verfahren bestand darin, die gegebene Gasmenge nach einander in drei genau ausgemessene Räume einzuschlieſsen und aus den beobachteten Druckdifferenzen, im Verein mit den bekannten Voluminen, die Abweichungen vom Boyle'schen Gesetze zu berechnen. Es wurde also eine Messung absoluter Drucke umgangen, unter der Annahme, daſs bei den in Frage kommenden kleinen Druckintervallen die Abweichung sich als eine lineare Function der Druckdifferenz darstellen lasse. Der in Benutzung kommende *Apparat* bestand im Wesentlichen aus einem Glaskörper mit drei Kugeln, welche mit Capillarröhren sowohl unter sich als auch mit zwei, etwa 40 cm langen, vertical hinabgehenden Glasröhren verbunden waren. Diese Vorrichtung

---

1) Compt. rend. **106**, 333. — 2) Ann. Phys. [2] **35**, 430.

ruht auf zwei Armen einer an einem kreisrunden Stabe angebrachten Messinghülse, welche verschoben resp. festgestellt werden kann. Neben diesem Stabe endlich ist ein mit einer Millimetereintheilung versehener anderer Stab angebracht, welcher wie jener auf einem eisernen Dreifuſse aufsitzt. Der Inhalt der drei Kugeln, in welche die Gase nach einander eintraten, wurde durch Quecksilber, welches am Apparate selbst innerhalb geeigneter Gefäſse sich befand, gemessen, und konnten ferner die Gase mittelst desselben unter beliebigen Druck gestellt werden, indem die ngen, zu den Kugeln führenden Glasröhren hiermit in Verbinung gesetzt wurden. Die sich aus den derart angestellten eobachtungen ergebenden Schluſsfolgerungen waren die folgenen: 1. Bei mittleren Temperaturen definirt das *Boyle'sche esetz* im Allgemeinen nicht den Grenzzustand, welchem sich die *ase* bei fortgesetzter Verdünnung nähern, sondern nur den ebergang von positiven zu negativen Abweichungen. Letzterer ann sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Drucken stattnden, aber immer nur in fast unendlich kleinen Druckintervallen, eil jede endlich groſse Volumveränderung auch die Kräfte verndert, welche zwischen den Molekülen des Gases thätig sind. . Z. B. für atmosphärische *Luft* findet ein solcher Zeichenechsel der Abweichung unter einem Drucke statt, der wenig eringer ist als der atmosphärische; für *Kohlensäure* und *schweflige äure* tritt jedoch derselbe bei beträchtlich geringeren Drucken in, und zwar solchen, die jedenfalls noch weit unterhalb der iedrigsten liegen, worauf sich die Versuche erstreckten ($\pm$ 250 mm). . Die Abweichungen des *Wasserstoffs* vom Boyle'schen sind ir niedrige Drucke so gering, daſs dieses Gas hiernach als ein eales angesehen werden muſs.

Aus einer Abhandlung von F. Braun[1]), welche des Einzelnen ier nicht zur Darstellung kommen kann, über den *Druck geischter Gase*, ist zu entnehmen, daſs die Spannung eines geittigten *Dampfes* in einem Gase (schweflige Säure in Kohlenure, Wasserstoff, Stickstoff u. s. w.), selbst wenn sonst alle

[1]) Ann. Phys. [2] **34**, 943.

störenden Einflüsse vermieden sind, nicht immer gleich derjenigen im Vacuum ist. Diejenige der *schwefligen* Säure bei ihrem Siedepunkt würde z. B. kleiner sein in *Kohlensäure* um mindestens 3,9 mm, in *Stickstoff* um 1,3 mm.

Aus einer Abhandlung von C. Barus[1]) über die *Viscosität* der *Gase* bei hohen *Temperaturen* geht hervor, dafs ihre mittlere Viscosität wächst proportional der $^2/_3$ Potenz der absoluten Temperatur. Interpretirt im Sinne der Clausius-Maxwell'schen Theorie darf man also sagen, dafs die mittlere Weglänge der *Moleküle* eines vollkommenen Gases proportional der sechsten Wurzel seiner absoluten Temperatur variirt. Untersucht wurden diese Gesetze an *Luft* und *Wasserstoff* und wurde die Temperatur von ± 400 bis 1200° gesteigert.

Gegenüber v. Wroblewski[2]), welcher eine Absorption der *Gase* durch *Kautschuk* annehmen zu dürfen glaubte, kam G. Hüfner[3]) im Gegentheil zu dem Resultat, dafs eine solche im Allgemeinen nicht stattfinde. Letzterer benutzte für Seine Versuche grauen, vulcanisirten Kautschuk, welcher eine halbe Stunde lang mit Wasser ausgekocht und sodann rasch mit kaltem Wasser gekühlt war. Derselbe besafs dann bei 0° das spec. Gewicht 1,0084, bei 21° dagegen 0,9965; wonach sich der *Ausdehnungscoëfficient* desselben zu 0,0006 pro Grad berechnet. Der zu den Versuchen dienende *Apparat* ist im Wesentlichen von Ihm[4]) schon früher beschrieben worden; die untersuchten Gase waren *Luft*, *Stickstoff*, *Kohlensäure* und *Wasserstoff* und wurde der Kautschuk, ehe er mit diesen in Berührung kam, noch mehrere Tage lang in einem mit Phosphorsäureanhydrid getrockneten Vacuum erhalten. Ueberhaupt legte Er auf die Anwendung trockener Substanzen, z. B. auch eines tagelang über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Quecksilbers (für das Manometer des Apparats), das gröfste Gewicht. — Da die einzelnen Versuche hier nicht mitgetheilt werden können, so seien aus der Arbeit noch folgende Schlüsse hervorgehoben: 1. Für *Luft* gegenüber grauem, vulcani-

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 35, 407. — [2]) JB. f. 1879, 72. — [3]) Ann. Phys. [2] 34, 1 bis 10. — [4]) JB. f. 1882, 84.

sirtem Kautschuk giebt es innerhalb der Temperaturen von 5 bis 25° überhaupt keinen bestimmten Absorptionscoëfficienten resp. keine bestimmbare Absorption. Die scheinbare Absorption durch jenen ist wesentlich zurückzuführen auf eine bei jeder der genannten Temperaturen ununterbrochen vor sich gehende Aufnahme von Sauerstoff, der wahrscheinlich zur Oxydation des Kautschuks dient. 2. Innerhalb der Temperaturen von 15 bis 25° werden ebensowenig meſsbare Mengen von *Stickstoff* durch Kautschuk absorbirt; dasselbe gilt 3. für *Wasserstoff* bei den Temperaturen — 2 bis + 13°. Dagegen absorbirt 4. der graue, vulcanisirte Kautschuk von *Kohlensäure* bei einer Temperatur von ungefähr — 2° etwa sein gleiches Volumen; der specifische Absorptionscoëfficient des Gases nimmt ab bei wachsender Temperatur.

P. de Heen[1]) führte gegenüber Hirn, welcher in Seiner[2]) Thermodynamik die mechanische Wärmelehre bestreitet, zunächst eine Reihe bekannter Thatsachen[3]) an, nach welchen im Gegensatz zu Jenem dargethan wird, daſs die Gesetze der *inneren Reibung der Gase* nicht damit in Widerspruch stehen. Hirn schloſs aus Seinen Beobachtungen, daſs die Reibung der Gase nicht mit der Temperatur veränderlich sei (welches nach Clausius, d. h. der mechanischen Wärmetheorie, statthaben müſste), während obige Untersuchungen nicht nur diese Veränderlichkeit darthun, sondern vielmehr zeigen, daſs die letztere noch gröſser ist, als die Theorie fordert (d. h. der Quadratwurzel der absoluten Temperatur proportional). Um die letztere Anomalie aufzuklären, nimmt de Heen an, daſs die Bahnen der *Moleküle* nicht allgemein als geradlinig betrachtet werden können, es sei denn innerhalb eines verhältniſsmäſsig kleinen Raumes. Betrachtet man nämlich die Formel der Wärmetheorie: $\eta = \frac{1}{3}\, g . m . n . u . l$, in welcher g die Schwerkraft, m die Masse der Moleküle, n ihre Anzahl, u ihre Geschwindigkeit und l die Weglänge bedeutet, so

---

1) Belg. Acad. Bull. [3] 16, 195. — 2) Im JB. f. 1875, 46 kurz erwähnt. — 3) Puluj, JB. f. 1879, 74; E. Wiedemann, JB. f. 1876, 45; Schumann, JB. f. 1884, 87 f.; Holmann, JB. f. 1877, 67; Barus, dieser JB., S. 168.

steht nichts im Wege, l als variabel anzunehmen, selbst wenn n constant ist, nämlich je nachdem die Bahn mehr oder weniger ausgedehnt ist. Es könnte sogar angenommen werden, dafs die Länge des geradlinigen Weges eine Function der Geschwindigkeit oder der absoluten Temperatur sei. Für niedere Drucke werden die Abweichungen zwischen Theorie und Beobachtungen (falls die Wärmelehre von Clausius überhaupt richtig ist) allerdings unerhebliche, dagegen für höhere (sowohl negative als positive) dürften, falls obige Betrachtung zulässig, dennoch solche Abweichungen zu constatiren sein; mithin anzunehmen, dafs die Veränderlichkeit der inneren Reibung eines Gases mit der Temperatur eine Function des Druckes sei. Um dies zu prüfen, bediente Er sich eines im Original mit Zeichnung erläuterten *Apparates*, der im Allgemeinen aus einem Cylinder von Kupferblech mit der Länge 0,85 m bestand, welcher um eine Axe rotiren konnte und durchschnitten wurde von einer Messingröhre mit dem Durchmesser 2 cm, deren innere Oberfläche völlig polirt und deren eines Ende mit einem Hahn versehen war, während das andere einen Elektromagneten trug. Um den Strom unterbrechen zu können, ist für einen Commutator Sorge getragen. Im Inneren der Röhre befindet sich ein Läufer von feinem Kupferblech, 85 mm lang und ungefähr 21 g an Gewicht betragend. Der Durchmesser beträgt etwas (0,35 mm) weniger als derjenige der Messingröhre, und der obere Theil ist mit einem Eisendraht, zur Anziehung durch den Magneten, versehen. Zur Operation wird in den Kupfercylinder Oel gegossen, dessen Temperatur ein Thermometer mifst, und der Apparat in eine derartige Stellung gebracht, dafs der Elektromagnet an dem unteren Theile sitzt und der Läufer somit durch ihn festgehalten wird; sodann ist der Cylinder nach der entgegengesetzten Richtung zu drehen, bis er völlig vertical steht (mit Hülfe eines Bleifadens zu messen). Nunmehr wird der Strom plötzlich unterbrochen, so dafs der Läufer in Bewegung kommt, und mifst man danach die Zeit (mittelst eines $^1/_5$ Secundenschlägers), bis derselbe der Länge nach die Röhre passirt hat, welches an der Erschütterung zu erkennen ist, die das Aufschlagen am anderen Ende verursacht.

Um bei verschiedenen Temperaturen zu operiren, läfst sich dann zeitweilig der Cylinder in eine horizontale Lage stellen, damit das Oel bis zur gewünschten Höhe erwärmt wird. Die Zeit, welche der Läufer benöthigt, um die Länge der (mit Luft gefüllten) Röhre zu durchlaufen, ist aber nun die gleiche, welche die darin vorhandene Luft gebrauchen würde, um unter dem gleichen Druck (d. h. dem durch das Gewicht des Läufers ausgeübten) aus der capillaren, zwischen Läufer und Röhre befindlichen Oeffnung zu entweichen. Man mifst daher durch diese Operation die *Ausflufsgeschwindigkeit* der Luft (resp. eines *Gases*) aus einer Capillare. Wird nunmehr mit T die Zeit bezeichnet, welche der Läufer zum Durchlaufen der Röhre verbraucht, sowie mit η die innere Reibung, so kann man schreiben: $\eta = T \times const.$ \us den im Original hierfür nach den entsprechenden Beobachtungsesultaten zusammengestellten Tabellen, welche für die resp.)rucke von 10, 20, 30, 41, 78, 105, 160, 297, 760, 1520 und 280 mm gelten, sowie die Temperaturen 0°, 100°, 200° und 300°, efsen sich nun nachstehende Schlufsfolgerungen ableiten: 1. Der nere Reibungscoëfficient der *Luft* bei 0° verändert sich nur enig (d. h. er vermindert sich schwach, wenn der Druck abimmt) zwischen 10 und 760 mm Quecksilberdruck; 2. bei einer teigerung desselben auf 2 bis 3 atm. jedoch wächst ersterer edeutend; man darf 3. annehmen, dafs der Reibungscoëfficient ür Drucke zwischen 10 und 80 mm sich gleichmäfsig mit steigender Temperatur ändert; dafs dagegen 4. oberhalb 80 mm Druck der Coëfficient sich rascher damit ändert; 5. diese Aenderung mit der Temperatur scheint ein Maximum bei etwa 300 mm zu besitzen, oberhalb welchen Druckes sie mehr und mehr abnimmt. In folgender Tabelle sind die gefundenen Reibungscoëfficienten η mit den auf Grundlage der oben erwähnten Versuche von Puluj u. s. w. berechneten zusammengestellt, nach welchen letzteren die innere Reibung der Luft für den Normaldruck in der Potenz $^2/_3$ der absoluten Temperatur (T) zunimmt.

Temperaturen	Absolute Temp. T	$\sqrt[3]{T^2}$	η berechnet	η beobachtet
0°	273°	41,08	1,000	1,000
100	373	51,83	1,261	1,209
200	473	60,71	1,477	1,417
300	573	69,00	1,679	1,646

Hiernach weichen die von de Heen beobachteten Werthe allerdings etwas von den berechneten ab, indefs so wenig, dafs sie vielleicht durch die Annahme zu erklären sind, es sei die Reibung der Luft gegen die Gefäfswände nicht völlig zu vernachlässigen. Trifft jedoch andererseits Dessen Voraussetzung zu, dafs die Theorie, nach welcher der Reibungscoëfficient proportional der Quadratwurzel der absoluten Temperatur bei höheren Wärmegraden zunimmt, nur für niedere Drucke gelte, so mufs diese Regelmäfsigkeit sich auch für solche zwischen 10 und 80 mm (siehe obige Regel 4.) Tension zeigen. Dies wurde auch in der That erkannt, wie folgende Tabelle lehrt:

Temperaturen	Absolute Temp. T	$\sqrt{T}$	η berechnet	Mittlere Werthe von [η] für Drucke von 10, 20, 30, 41 u. 78 mm
0°	273°	16,52	1,000	1,000
100	373	19,31	1,169	1,146
200	473	21,75	1,316	1,284
300	573	23,94	1,449	1,437

Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung is[t] also eine durchaus gute. Der Clausius'sche Satz von der Ver[]änderlichkeit der *Reibungscoëfficienten der Gase* mit der *Tem[]peratur* ist mithin völlig aufrecht zu erhalten, jedoch mit de[r] Einschränkung, dafs derselbe mathematisch (proportional de[r] Quadratwurzel von T) nur für genügend *verdünnte* Gase gilt.

Ein Auszug aus einer Arbeit von V. H. Veley[1]) über die Bedingungen der *Gasentbindung* aus homogenen *Flüssigkeiten* bringt folgende Mittheilungen. Es wurde zunächst gefunden, dafs die Hinzufügung von fein zertheilten, chemisch unwirksamen Partikeln die Geschwindigkeit der Gasentbindung aus Flüssigkeiten, worin Gase sich bilden, erhöht. Dies wurde untersucht: 1. bei der Zersetzung der *Ameisensäure* zu Kohlensäure; 2. bei derjenigen von *salpetrigsaurem Ammonium* in wässeriger Lösung zu Stickstoff; 3. bei der Reduction von *Salpetersäure* zu Stickoxyd durch Eisensulfat; 4. bei der Zersetzung von *Ammoniumnitrat* durch Erhitzen zu Stickoxydul, und endlich 5. bei der Zersetzung von *Kaliumchlorat* zu Sauerstoff. Die hierzu dienenden, fein zertheilten Substanzen waren Bimsstein, Kieselerde, Graphit, präcipitirtes Baryumsulfat und Glasstaub. Sodann wurde beobachtet, dafs bei gleichbleibender Temperatur die Gasentwickelung anfangs gering ist und dann allmählich wächst bis zum Maximum, welches letztere sich einige Zeit lang constant erhält; von hier an nimmt sie proportional der Verminderung der Masse ab. Dies wurde ebenfalls beobachtet bei der Zersetzung der Ameisensäure, sodann bei derjenigen von *Kaliumferrocyanid* sowie *Oxalsäure*, sämmtlich durch concentrirte Schwefelsäure, ferner bei derjenigen von Ammoniumnitrat und auch von Ammonnitrit, letzteres in wässeriger Lösung. Die gleiche Erscheinung nimmt man wahr, wenn, bei gleichbleibender Temperatur, der Druck plötzlich vermehrt wird; wird derselbe im Gegentheil reducirt (auf ein Bruchtheil einer Atmosphäre), so beobachtet man keine dauernde, sondern nur eine zeitweise Beeinflussung, und zwar ein Wachsthum der Gasentwickelung, während umgekehrt Vermehrung des Drucks eine zeitweilige Verringerung der Entbindung erzeugt. — Die Zersetzung der *Ameisensäure* in Kohlenoxyd und Wasser durch Schwefelsäure wurde eingehend mit Hülfe eines Apparates studirt, durch welchen die Temperatur bis auf $^1/_{20}{}^0$ constant erhalten werden konnte. Hierdurch ergab sich, dafs die Entwickelung von *Kohlenoxyd* ausgedrückt werden konnte durch die Gleichung:

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **44**, 239.

$log\ (\tau - t) + log\ r = log\ c$, in welcher τ die vom Beginn der Beobachtung an verflossene Zeit vorstellt, t das Zeitintervall vom Augenblick des Anfangs bis zu demjenigen, bei welchem unter sonst gleichbleibenden Umständen das Zeitintervall für einheitliche Aenderung gleich Null gewesen sein würde; r ist die Masse am Ende einer jeden Beobachtung und c eine Constante. Die hiermit erhaltenen Resultate stimmten mit der Beobachtung sowohl für das Zeitintervall von 30 als auch 960 Minuten. Die Gleichung für die chemische Aenderung in Ausdrücken der Masse dürfte deshalb sein $dr/d\tau = -(r^2/c)$, und zwar unter der Voraussetzung der Umsetzung äquivalenter Massen. $1/c$ wäre dann in jedem Versuche der Betrag einer jeden Masseneinheit, welche mit der anderen in der Zeiteinheit reagirt, vorausgesetzt, dafs eine Masseneinheit von jeder Substanz vorhanden ist. Da nun äquivalente Massen bei der Umsetzung theilnehmen, so darf auch hiernach (wie sonst üblich) angenommen werden, es zerfalle zunächst die Oxalsäure in ihr (unbeständiges) Anhydrid u. s. w.

Nach L. Houllivigke [1]) nimmt der *Löslichkeitscoëfficient* der *Gase* in Flüssigkeiten, anstatt, wie bisher angenommen, mit dem Drucke zu wachsen, im Gegentheil damit ab. Zu diesem Resultate kam Er bei der Wiederberechnung der einschlägigen Versuche von Khanikoff und Louguinine [2]); numerisch gestaltet sich dasselbe derart, dafs zwischen 690 und 3120 mm Druck eine Abnahme von 1,08 bis 1,03 des Löslichkeitscoëfficienten erfolgt.

Aus einer Abhandlung von A. Berliner [3]) über das *Zerstäuben glühender Metalle*, wie es zuerst von Nahrwold [4]) beobachtet wurde, ist das Resultat hervorzuheben, dafs diese Zerstäubung bewirkt wird durch occludirtes *Gas*. Mindestens ist das Vorhandensein resp. Entweichen eines solchen Gases nothwendige Bedingung für die Erscheinung, und wahrscheinlich bewirkt eben das austretende Gas das Zerstäuben auf rein mechanischem Wege. Wird ein *Platin*streifen innerhalb eines engen

[1]) Ann. Phys. Beibl. 12, 748. — [2]) JB. f. 1867, 90. — [3]) Ann. Phys. [2] 33, 289. — [4]) JB. f. 1887, 271 f.

Glasrohres, sowie mittelst eines galvanischen Stromes zum Erglühen gebracht, so bildet sich ein schon von Nahrwold (l. c.) beobachteter feiner Platinbeschlag an den Wänden des Rohres. Benutzt man nun ein Rohr, welches beliebig evacuirt, resp. mit Gas (*Luft*) versehen werden kann, so zeigt sich, dafs glühendes Platin, nachdem es von occludirtem Gas befreit ist, nicht mehr zerstäubt, dafs aber das Zerstäuben beim Zulassen von Gas auf das Metall sogleich wieder beginnt. — *Palladium* zerstäubt unter übrigens gleichen Umständen schon bei dunkler Rothgluth. — Vielleicht stehen mit diesen Erscheinungen die Beobachtungen von Hannay [1]) über das Aufschäumen des *Glases* unter Einwirkung von Sauerstoff und Kohlensäure im Zusammenhange, und ferner wäre es möglich, dafs der schwarze, aus *Glühlampen* nach längerem Gebrauche sich bildende Absatz auf ähnliche Weise entsteht, da die *Kohle* bis zum 1600fachen ihres Volumens an Gasen absorbiren kann. Diese würden sodann auf den mit der Kohle verbundenen Platindraht wirken und den Absatz aus diesem erzeugen.

H. Kayser [2]) führte gleichfalls einige Versuche an, welche das Vermögen der *Luft* erweisen, die *Zerstäubung glühenden Platins* zu erwirken. Bei Untersuchungen über den Spannungscoëfficienten der Luft zeigte sich nämlich die scheinbare Thatsache, dafs über glühendes Platin gegangene, völlig ausgetrocknete Luft einen grofsen Spannungscoëfficienten erhalte, indefs diese Eigenschaft durch längeres Stehen wieder verliere. Die Erklärung hierfür war aber die, wonach vom Platin Theilchen abgeschleudert werden, und zwar so kleine, dafs sie sich längere Zeit schwebend erhalten können. Diese überziehen sich dann durch Adsorption mit verdichteten Gasschichten, welche bei der Erhitzung zum Theil losgelassen werden. — Für die Einrichtung resp. Benutzung von *Luftthermometern* ergiebt sich daher die bemerkenswerthe Vorschrift, dafs die Luft nach dem Ueberstreichen über Platin, dem Durchgehen durch Kalilauge und danach Schwefelsäure noch einen Pfropf von entfetteter Wolle

---

[1]) JB. f. 1881, 71 f. — [2]) Ann. Phys. [2] 34, 607.

(von 15 cm Länge) zu passiren hat, letzterer so dicht geprefst, dafs ein Ueberdruck von 20 cm Quecksilber nöthig ist, um das Gas durchzutreiben. Erst dann zeigt die Luft den normalen Spannungscoëfficienten 3670.

A. Winkelmann [1]) hat die von Stefan [2]) für die *Verdampfungs*menge einer *Flüssigkeit* gefundene Formel $log\ nat.\ P/(P - p)$ [3]), in welcher P den *Luftdruck* und p den Maximaldruck des Dampfes vorstellt, nach einer anderen Seite hin geprüft. Stefan erwärmte die gleiche Flüssigkeit auf verschiedene Temperaturen, in welchem Falle P constant war, p' [3]) = 0 (weil andere Flüssigkeiten als Wasser benutzt wurden) und p verschiedene Werthe besafs, je nach der Temperatur der Erhitzung. Ersterer liefs nunmehr P variiren, um eine Vergleichung der von Dalton aufgestellten Gesetzmäfsigkeit (nach welcher die Verdampfungsmenge einer Flüssigkeit dem Maximaldruck p ihres Dampfes direct, dem Luftdruck P umgekehrt proportional ist) mit derjenigen von Stefan vornehmen zu können. Die Operation der Verdampfung (lediglich von *Wasser*) geschah in einer der früheren [2]) ähnlichen Art, mit dem Unterschiede, dafs verschiedene Drucke eingeführt werden konnten. Zu dem Ende wurde ein Glasrohr ab von 20 mm Durchmesser und 210 mm lichter Höhe, welches unten einen engeren Ansatz cd von 6 mm Durchmesser und 10 mm Höhe besafs, mit einem dünnen, unten geschlossenen Röhrchen ef versehen, dessen lichte Weite nahezu 1 mm betrug. Letzteres besafs eine Millimetereintheilung, deren Nullpunkt an dem oberen, abgeschliffenen Ende lag, und wurde es zum Theil mit Wasser gefüllt, während der Zwischenraum von ef und cd ebenso wie der untere Theil der weiteren Röhre ab mit concentrirter Schwefelsäure so weit versehen wurde, dafs die Spitze von ef eben aus der Säure heraussah. (Anwendung von Phosphorsäureanhydrid statt Schwefelsäure ergab, einem Versuche

---

[1]) Ann. Phys. [2] 33, 445 bis 453. — [2]) JB. f. 1873, 19 ff. — [3]) Ist die Luft nicht frei von dem Dampf der zu verdampfenden Flüssigkeit (z. B. für Wasser), so gilt die Formel $log\ nat\ (P - p')/(P - p)$, in welcher p' den Druck des Dampfes in der Luft angiebt.

olge, keinen Unterschied in der Verdampfung.) Nachdem das ır *ab* durch einen Kautschukstopfen, welchen eine Röhre *gh* chsetzte, geschlossen war, wurde dasselbe in ein gröfseres sserbad so nahe an die vordere (Spiegelglas-) Wand des teren gesetzt, dafs die Wasserkuppe in dem Röhrchen *ef* sich elst eines Mikroskopes beobachten liefs. Die Luft verdünnte odann durch eine Quecksilberpumpe, welche mit dem Rohr *gh* municirte. Endlich mufste noch zum Vergleich eine mit der ı beschriebenen gleich vorgerichtete Röhre, aber ohne Verung mit der Luftpumpe, ins Wasserbad gesetzt werden, um Resultate für den gewöhnlichen Luftdruck zu erhalten. — einzelnen, im Original tabellarisch verzeichneten Versuchsn können hier nicht wiedergegeben werden; vielmehr sollen die Zahlen Platz finden, welche das Verhältnifs der Verpfungsmengen nach Beobachtung und Theorie festsetzen. ı Dalton sind also diese Mengen proportional dem Ausk p/P, wenn p den Druck des Dampfes an der Oberfläche Flüssigkeit und P denjenigen der Luft bezeichnet. Ist für Versuche p die gleiche Gröfse, P aber wechselnd $= P_1$. P_2, so ist das Verhältnifs der Verdampfungsmengen P_2/P_1. Nach Stefan (oben) würde aber dasselbe dem Quoten $log\ nat\ [P_1/(P_1 - p)]/log\ nat\ [P_2/(P_2 - p)]$ genügen sen. Folgende Tabelle giebt die Verhältnifszahlen wieder:

Nr.	Mittlere Temp. t^0	Druck des Dampfes p mm	Druck d. Luft P_2	mm P_1	Verhältniſs der Verdampfungsmengen nach d. Beobachtung	Stefan	Dalton	St… i…
1,2	16,70	14,12	748,6	61,1	13,89	13,80	12,25	+
2,3	16,82	14,23	748,0	"	13,58	13,80	12,24	—
3,4	17,71	15,05	747,7	"	13,76	13,91	12,24	—
5,6	18,60	15,92	747,5	78,75	10,80	10,49	9,49	+
6,7	19,30	16,63	746,9	"	10,34	10,52	9,48	—
7,8	19,60	16,94	746,7	"	10,81	10,54	9,48	+
9,10	21,05	18,52	746,2	56,78	15,26	15,70	13,14	—
10,11	20,70	18,13	746,9	"	15,24	15,66	13,15	—
11,12	20,85	18,30	746,7	"	15,69	15,67	13,15	+

Hiermit wäre dargethan, daſs die Stefan'sche Theorie obachtungen gut wiedergiebt; die Differenzen zwischen B tung und Berechnung sind bald positiv, bald negativ und b im Mittel 1,8 Proc. Die nach der Dalton'schen Formel berechneten Werthe sind sämmtlich kleiner als die beoba und zwar im Mittel um 12,1 Proc. — Endlich wurde no zu ermitteln, wie weit die einzelnen Beobachtungsreihe einander übereinstimmende Resultate lieferten, der *Di coëfficient* des *Wasserdampfs* in *Luft* [1]) berechnet. Es erg dabei K_0 zwischen 0,201 und 0,215 (im Mittel = 0,21 zwar unabhängig vom Luftdruck; vielmehr war die Ursa Schwankungen theilweise in der Bestimmung der nur als werth genommenen Temperatur begründet. Es werden durch dieselben die obigen Verhältniſszahlen nicht berüh

C. Antoine [2]) gab folgende Formel für die Berechn *Dampfspannungen*: $log\ p = A\left(D - \frac{1000}{\Theta}\right)$, in welche Temperatur t, vermehrt um eine Constante, A und I

[1]) Vgl. Winkelmann, JB. f. 1884, 138 f. — [2]) Compt. rend. 107

specifische Constanten bezeichnen. Im Nachstehenden sind die Daten einiger Verbindungen und zwar für A, D und Θ gegeben:

	A	D	$\Theta = t +$
Benzol	1,1650	5,8524	216
Chloroform	1,1220	6,1497	219
Alkohol	1,4533	5,4159	213
Chlorkohlenstoff	1,1663	5,8396	220
Schwefelkohlenstoff . .	1,2020	5,8181	246
Quecksilber	4,2520	2,0323	380
Aethyläther	1,1850	6,0411	242
Aceton	1,1440	6,1384	220
Kohlensäure	0,8118	9,2615	263
Chloräthyl	1,0719	6,5832	244
Ammoniak	1,4565	5,4159	213
Chlorbor	0,9290	7,1268	230
Terpen	2,1685	3,5670	286
Stickoxydul	9,4574	1,46927	1000
Schwefelwasserstoff . .	0,72176	9,6282	238
Methylalkohol	0,4175	5,4826	223
Cyanchlorid	1,0401	6,8790	230
Schweflige Säure . . .	0,98215	7,3593	236
Schwefel	2,6150	2,7346	164
Chlorphosphor (PCl_3?) .	1,2112	5,6885	228
Jodäthyl	1,0895	6,1099	216
Kohlenstoffbromid . . .	1,8220	4,0977	265
Bromäthyl	1,1350	6,1682	237
Chlorzink-Ammoniak . .	4,9445	2,4391	449
Jodsilber	0,2373	14,4478	80

De Forcrand und Villard haben eine Reihe von Arbeiten über *Hydrate* von *Gasen* veröffentlicht, welche Sie vom allgemeinen Gesichtspunkte aus untersuchten. Sie bestimmten zunächst von Neuem [1]) die Spannung des krystallisirten *Schwefelwasserstoffhydrates* [2]) nach der früher angegebenen Methode mittelst eines von ihnen im Original genauer beschriebenen Apparates [3]), welcher aus Glas geblasen war, eine fast kugelförmige Gestalt besafs, 30 bis 40 ccm Inhalt fafste und an seinem unteren Ende mit zwei vertical aufwärts gehenden Röhren versehen war, von denen die eine leer und mit Hahn verschliefsbar, die andere mit Quecksilber gefüllt

---

[1]) JB. f. 1882, 226. — [2]) Compt. rend. 106, 849; über die Formel vgl. weiter unten. — [3]) Daselbst, S. 1357.

war. Man wirft anfänglich bei geschlossenem Hahn etwa 1 bi
2 g ein, sodann, nach dem Oeffnen der darüber befindlichen, aus
gezogenen Spitze, füllt man völlig mit dem Hydrat an und mifs
nun den Quecksilberdruck mittelst des Kathetometers. De
Apparat wird dann zunächst mit Eis und später mit Wasser vo
der gewünschten Temperatur umgeben. Die erhaltenen Tensione
berechnet auf 760 mm Atmosphärendruck, sind in folgender Tabell
verzeichnet:

Temperatur:	0°	0,1	0,6	0,8	0,85	1	1,2	1,75	2,1	2,8	3,4	3,8	3,9	4,5
Spannungen in mm Quecksilberdrucken*):	—29	—17	+20	45	48	60	70	117	147	222	288	323	337	403

*) Die wahren Spannungen erhält man hieraus durch ein Plus von 76

Hiernach ist die geringe Spannung des Hydrates bei 0° auffallend
erst bei 0,35°, wie aus einer entsprechenden Berechnung hervo
geht, erreicht die *Dissociations*tension desselben den Druck ein
Atmosphäre. — Sodann untersuchten Sie [1]) in gleicher Weise da
Hydrat des *Methylchlorids* [2]), bei welcher Untersuchung Sie sic
jedoch zweier Apparate bedienten, von denen der eine (fü
schwache Drucke) der oben beschriebene, der andere der unte
angegebene war. Folgende Tabelle giebt die für schwache Druc
erhaltenen Resultate wieder:

Temperatur:	0°	0,5	0,9	2,4	4,8	6,5	8,0	10,5	12
Spannungen in mm Quecksilberdrucken:	—449	—426	—411	—344	—203	—73	+65	336	64

Der für starke Drucke dienende *Apparat* besafs statt eines in di
freie Luft hinausragenden Manometers ein solches, das mit com
primirter Luft in Verbindung stand. Er war ebenfalls aus Gla
geblasen, jedoch von stärkerem Material und wurde in ihn
zunächst das Chlormethylhydrat unter etwas Druck bei 0° selbs
bereitet. Die damit erhaltenen Daten sind die folgenden:

---

[1]) Compt. rend. **106**, 1357. — [2]) Berthelot, JB. f. 1857, 429 f.; Baeyer
daselbst.

Temperatur:	14,35°	14,5	14,9	15,5	16,2	17,5	19,5	20,1	20,4	21,0	22,0
Spannungen in mm Quecksilberdrucken:	1065	1083	1208	1368	1513	1920	2382	2750	2927	2996	3134

Hierbei wurde beobachtet, dafs bis 20,6° der Apparat nur Wasser und Krystalle enthielt, dafs aber oberhalb dieser Temperatur aufserdem noch flüssiges Chlormethyl sichtbar wurde. Oberhalb 20,9° verschwanden die Krystalle und es hinterblieb flüssiges Methylchlorid neben Wasser in zwei sich nicht mischenden Schichten. Man erhält danach die für 21 und 22° geltenden Zahlen der Dampfspannungen, welche den früher von Regnault gefundenen genau entsprechen. — In einer späteren Abhandlung theilten Dieselben [1]) Versuche über die Zusammensetzung der *Hydrate* von *Schwefelwasserstoff* und *Methylchlorid* mit. Sie verwendeten für eine derartige Untersuchung einen besonderen *Apparat*, bestehend zunächst aus einem Glasballon mit dicken Wänden, von 150 ccm Inhalt, der als Gasreservoir dient. Von diesem steigt (fast vom Boden auf) eine im Halse desselben eingekittete, verticale Röhre auf. Am Halse ist ferner ein umgebogenes Rohr angebracht, welches eine 15 bis 16 ccm fassende Glasflasche trägt, die in eine ausgezogene Spitze endigt. In diese Flasche werden 40 bis 50 g Quecksilber und eine kleine Menge Wasser (0,2 bis 0,6 g) gebracht. Auf den Boden des Ballons kommt eine kleine Menge Quecksilber und läfst man das Gas durch die verticale Röhre eintreten. Wenn dasselbe den Apparat gefüllt hat, wird das ausgezogene Rohr der Flasche zugeschmolzen, noch ein wenig Gas hinzugebracht und nunmehr das Ganze in eine Umgebung von 0° gestellt. Man mifst nun zunächst den Druck, unter welchem das Gas steht, und der einige Centimeter beträgt, kühlt sodann, da zunächst sich keine Krystalle bilden, eine Stelle des Gefäfses unterhalb 0° ab, fügt, wenn nunmehr Krystalle sich auszuscheiden beginnen, durch das verticale Rohr vorher gewogenes Quecksilber hinzu und schwenkt das Ganze um, damit die Krystallkruste zerbricht, und im Inneren wieder ein Druck von einigen Centimetern

[1]) Compt. rend. 106, 1402. — [2]) JB. f. 1882, 226.

herrscht. Danach erfolgt eine anfangs rapide, später sich verlangsamende Absorption; sobald nun das Quecksilber trotz des Umschüttelns im verticalen Rohr auf gleicher Höhe bleibt, also keine Absorption mehr stattfindet, wird der anfängliche Druck genau wieder hergestellt und das nicht verbrauchte Quecksilber zurückgewogen. Aus dem während der Operation eingegossenen Quecksilber läfst sich nunmehr das absorbirte Gasvolum berechnen; man kann dann noch den Ballon in eine wärmere Umgebung, etwa von 15°, transportiren; es zergehen dadurch die Krystalle, wobei das Quecksilber aus dem verticalen Rohr ausgetrieben wird. Endlich nimmt man noch die Flasche von dem Ballon ab, wägt sie bis auf $^1/_2$ mg, trocknet und wägt von Neuem, wodurch das Gewicht des Wassers festgestellt wird. Auf die Weise fand sich für das krystallisirte *Schwefelwasserstoffhydrat*, gegenüber der früheren Bestimmung, die Formel $H_2S.7H_2O$, für das *Methylchloridhydrat* $CH_3Cl.9H_2O$. — Dieselben [1]) haben sich ferner die Frage vorgelegt, ob die Bildung von *Gashydraten* wirklich im Sinne der Wroblewski'schen [2]) Gesetzmäfsigkeit verlaufe, nämlich dafs das Wasser sich durch Druck nur dann in ein Hydrat verwandeln könne, wenn es diejenige Menge Gas in Auflösung enthalte, welche der Zusammensetzung des Hydrates entspreche. Vielmehr könnte es andererseits auch möglich sein, dafs erst im Augenblicke der Krystallisation die sich abscheidenden Eiskrystalle ein solches Volum Gas absorbiren, als zur Bildung des Hydrats erforderlich, während kurz vorher die Lösung (des Gases in Wasser) viel weniger Gas enthält. Sie erinnerten diesbezüglich an die Hydrate des Chlors und der schwefligen Säure, welche Gase sich in Wasser unter gewöhnlichem Druck und derjenigen Temperatur, bei welcher die Hydrate entstehen, sehr viel weniger lösen, als der Zusammensetzung der letzteren entspricht. Um ihre Ansicht experimentell zu prüfen, bedienten Sie sich des oben beschriebenen Apparates. Unter der Voraussetzung nämlich, dafs dessen Reservoir Krystalle des Schwefelwasserstoffhydrates, Schwefelwasserstoff und Wasser

[1]) Compt. rend. 106, 939. — [2]) In der JB. f. 1882, 75 f. ausgezogener Abhandlung.

im geringen Ueberschufs enthalte, so würde, falls die Temperatur genau 1° betrüge, man eine Niveaudifferenz von +60 mm (vgl. oben) gegenüber dem Atmosphärendruck (760 mm) wahrnehmen. Giefst man nunmehr rasch Quecksilber hinzu (in die verticale Röhre), so erhält man einen anderen Ueberdruck, z. B. von 160 mm, indefs nur während einiger Minuten resp. Secunden, weil alsbald, namentlich beim Umschütteln, die Bildung einer neuen Menge Hydrat beginnt und dadurch der Ueberdruck wieder auf 60 mm sich einstellt. Unter Weglassung der unmöglichen Voraussetzung, dafs eine Vermehrung des Druckes um 100 mm bei constanter Temperatur die Löslichkeit des Gases in Wasser erheblich vermehrt habe, mufs danach Ihre Hypothese als richtig gelten. Es ist einleuchtend, dafs, wenn der Schwefelwasserstoff bei 1° und 760 mm sich zu 4 Vol. in Wasser löst, die Löslichkeit der Zusammensetzung des Hydrates nach aber 102 Vol. zu 1 sein müfste, dafs nur im Augenblicke des Bildungsprocesses die Krystalle dieses erhöhte Quantum Gas absorbiren. — Versuche mit *Methylchlorid* führten zu analogen Resultaten; auch von diesem Gase wird erst im Augenblicke der Krystallbildung ein erheblich höheres Quantum als unter gewöhnlichen Umständen durch Wasser absorbirt. — Gegen obige Schlufsfolgerung wendete jedoch H. W. Bakhuis Roozeboom [1]) ein, dafs immerhin die Annahme zulässig sei, es könne ein Gas als Hydrat in Lösung, wenn auch nicht (nach Wroblewski, s. oben) in gesättigter Lösung existiren, so dafs es erst nach erneuter Sättigung mit Gas zur Ausscheidung käme. Umgekehrt können aber auch andere Hydrate: von *Chlor-* und *Bromwasserstoff*, $HCl.2H_2O$ resp. $HBr.2H_2O$, bei Ueberschufs von Gas in Lösung vorhanden sein [2]). Im Allgemeinen kann jedes *Gashydrat* in Lösung von gröfserer oder geringerer Concentration, als letzteres besitzt, vorkommen.

Villard [3]) stellte mehrere neue *Hydrate* von *Gasen* dar. Dazu wurde allgemein die Methode verfolgt, dafs die Substanzen mit etwas Wasser in den Cailletet'schen Apparat [4]) kamen, wobei in diesem an Stelle des Glascylinders eine umgekehrte Glocke sich befand, welche eine genügende Menge Wasser oder Eis aufzuneh-

---

[1]) Compt. rend. 106, 1292. — [2]) Vgl. Roozeboom, JB. f. 1884, 314 ff.; f. 1885, 89, 215 f. — [3]) Compt. rend. 106, 1602. — [4]) JB. f. 1882, 56.

men im Stande war. Man kann dann entweder derart verfahren, dafs man das Gas etwas oberhalb 0° wiederholt comprimirt, oder dafs man etwas unterhalb 0° eine einmalige Compression bewirkt; im letzteren Falle bei Gegenwart von etwas Eis. *Methanhydrat* bildet sich unter einem Druck von 120 atm. (im Wiederholungsfalle 30 atm.) bei 2 bis 3°, resp. von 30 atm. unterhalb 0°. Die *Dissociations*tension des Körpers ist bei 0° ca. 27 atm., bei 19° schon 200 atm. Oberhalb 21° (21,5°) zersetzt er sich, selbst unter 300 atm. Druck. *Aethanhydrat* besitzt bei 0° eine Dissociationstension von 6 atm., bei 12° von ca. 28 atm.; oberhalb letzterer Temperatur zersetzt es sich. *Aethylenhydrat*, mit der resp. Dissociationsspannung von 7 atm. bei 0°, resp. 58 atm. bei 17°, kann oberhalb der kritischen Temperatur des Gases existiren; es zersetzt sich jedoch bei 18,5°. *Acetylenhydrat* zeigt die Tension von 7 atm. bei 0°, resp. 34 atm. bei 14°; letztere Temperatur ist auch seine Zersetzungstemperatur unter jedem Druck. Endlich erwähnte Er das *Stickoxydulhydrat*, welches bei 0° unter einem Druck von 10 atm. bereitet werden kann. Seine Spannkraft erreicht 43 atm., allein oberhalb 12° wird es selbst unter starkem Druck zersetzt. — Für Methan und Aethylen ist aus Obigem zu merken, dafs diese Gase ein Hydrat selbst oberhalb der kritischen Temperatur ihrer Verflüssigung zu bilden vermögen. — Auch andere Gase: *Stickstoff*, *Sauerstoff*, *Kohlenoxyd* und *Stickstoffdioxyd* wurden auf die Fähigkeit, ein Hydrat zu bilden, untersucht; allein mit negativem Resultat; dasselbe gilt von den leicht comprimirbaren Gasen: *Cyan*, *Ammoniak*, *Propylen*, *Butylen* und *Allylen*.

Derselbe[1]) hat die *Hydrate* des *Methans* und *Aethylens* noch etwas eingehender untersucht. Er brachte das Methan unter der Compressionspumpe zunächst mit verschiedenen Mengen Wasser zusammen, wodurch Er aber stets den gleichen Körper erhielt; es scheint also das Hydrat nur in einer Modification zu existiren. Bei 0° entsteht es durch wiederholte Comprimirung mit 75 atm. Druck. Die *Dissociationstension* wurde diesmal genau gemessen, wobei sich ergab:

---

[1]) Compt. rend. 107, 395.

Temperatur:	0°	1,1	5,5	8,5	9,9	10,8	14,3	16,1	17,3	19,3	20,3
Druck in atm.:	26,5	30	47	63	75	83	123,5	152	178,5	232	265

Aethylenhydrat zeigte folgende Dissociationsspannungen:

Temperatur:	0°	3	5,5	8	11	13,4	14,8	16,6	17,2
Druck in atm.:	6,5	8,5	11	14	21	28,5	34,5	45	59

Seine kritische Temperatur liegt bei 18,7° (siehe oben), also erheblich höher als diejenige des Aethylens, welche letztere von Dewar[1]) zu 10,1°, von Ihm (Villard) zu 10° bestimmt wurde, während Er den kritischen Druck des Gases genau wie Dewar[2]) zu 51 atm. feststellte. In Gegenwart von Wasser ist der kritische Punkt desselben genau der gleiche, wie im trockenen Zustande; das Hydrat des Aethylens existirt also auch oberhalb des kritischen Punktes des feuchten Gases.

G. Tammann[3]) berichtete ausführlicher über die *Dampftensionen von Lösungen.* Die früheren Bestimmungen[4]) hatten Demselben eine Abhängigkeit der relativen Dampfspannungserniedrigungen (μ) von der Temperatur und Concentration ergeben. In der vorliegenden Abhandlung wird speciell die Abhängigkeit der μ-Werthe von der Concentration für die Lösungen von 185 verschiedenen Stoffen in Wasser festgestellt. Um die procentischen Fehler der μ-Werthe möglichst zu verkleinern, wurden alle Messungen bei 100° ausgeführt. Durch Eintauchen der Manometer in den Dampf von siedendem Wasser gelang es, den von Temperaturschwankungen herrührenden Fehler zwischen die Grenzen ± 0,6 mm einzuschränken. Allen durch Druckveränderungen in den Manometern hervorgerufenen Concentractionsstörungen wurde genügend Zeit zum Ausgleich geboten. Drei Typen von Curven stellen die Abhängigkeit der Spannkraftserniedrigungen von der Concentration (Abscisse) dar. 1. Curven, die sich zuerst von der Abscisse ab-, dann ihr zuwenden. (Dieser Typus ist bei Weitem am häufigsten vertreten.) 2. Curven, die in ihrem ganzen Verlauf sich der Abscisse zu krümmen. 3. Curven, die sich erst der Ab-

---

1) JB. f. 1885, 60. — 2) Daselbst. — 3) Mémoires de l'académie impériale de St. Petersbourg [7] 35, Nr. 9 (1887). Referat des Verfassers; vgl. JB. f. 1887, 118. — 4) JB. f. 1885, 93 ff.

scisse zu-, dann abwenden. Gestützt auf diese Befunde wei sich der Verfasser gegen die von Wüllner und Rüdorff gestellte, von de Coppet weiter ausgeführte Hypothese, betref die Hydrate in den Lösungen. — Nach der früheren Mittheil Desselben (l. c.) sind innerhalb gewisser Gruppen die relat Erniedrigungen umgekehrt proportional dem Molekulargewicl des Gelösten. Diese Regel wird jetzt als grobe Annäherungsr erkannt. Bezeichnet B_n ein mehrwerthiges Metall und S_n mehrwerthiges Säureradical, so schwanken die Werthe μM für verschiedene Salze in Normallösungen um folgende Zah

$B_1 + S_1$	30	$B_2 + 2\,S_1$	50	$B_3 + 3\,S_1$	90
$2\,B_1 + S_2$	35	$B_2 + S_2$	15	$2\,B_3 + 3\,S_3$	35
$3\,B_1 + S_3$	45				

Die μ-Werthe lassen sich auch für $^1/_2$ Normallösungen nicht additiv aus zwei Constanten der beiden Salzradicale zusamn gesetzt auffassen. Schon früher hatte Tammann aus den Dar spannungserniedrigungen auf das *Molekulargewicht* der gelö Stoffe geschlossen. Es folgen hier diejenigen Stoffe, für we anomale Erniedrigungen beobachtet wurden: Die *Haloïdsalze Cadmiums*, *Quecksilbercyanid*, *Bleiacetat*, *Zinkchlorid*, *milchsa Calcium* und *Brechweinstein*. Ferner *Phosphor-*, *Arsen-* und *Borsä* deren Erniedrigungen etwa halb so gross sind, als die der Schw säure. Für alle untersuchten *Kohlenstoffverbindungen*, inso dieselben nicht Salze sind, auch für Säuren, wie *Weinsäure*, *Citro säure* u. s. w., ergab sich μ zu $0{,}15 \,.\, 10^{-3}$. Die von Fleitm und Henneberg gegebenen Formeln für *hexa-* und *trimetap phorsaures Natrium* werden durch die μ-Werthe bestätigt. *Traubensäure* ist in der Lösung in ihre Componenten zerfal denn ihre Dampfspannungserniedrigungen sind mit denen der *W säure* bis zu fünffachen Normallösungen gleich. Die besond Verhältnisse bei den Erniedrigungen der *Beryll-* und *Thone salze* liefsen Ihn von der früher versuchten Entscheidung das Atomgewicht des Berylliums Abstand nehmen. Die Ernie gungen des *sauren Magnesium-* und *Uransulfats*, sowie die *Ammoniumalauns* weisen auf eine vollständige Zersetzung di Salze in verdünnten Lösungen hin. — Ordnet man für Lösun

gleicher Molekularconcentration die gelösten Salze nach der Gröfse ihrer Erniedrigungen, so läfst sich für mehrere Salzgruppen die Zusammensetzung zwischen der Gröfse der Erniedrigungen und der chemischen Constitution der Salze in einfacher Weise ausdrücken. Für die Haloïdsalze der Alkalien gilt folgendes Schema:

LiJ	NaJ	KJ	NH_4J
LiBr	NaBr	KBr	NH_4Br
	NaCNS	KCNS	NH_4CNS
LiCl	NaCl	KCl	NH_4Cl
	NaF	KF	

Bei gleichen Molekularconcentrationen nehmen die Dampfspannungserniedrigungen in den Horizontalreihen von links nach rechts und in den Verticalreihen von oben nach unten ab. Ein ähnliches Schema gilt für die Gröfsenverhältnisse bei den Erniedrigungen der Salze alkalischer Erden. In beiden Fällen stellt sich ein vollständiger Parallelismus mit der Reihenfolge der Lösungs- und Bildungswärmen der Salze heraus. Betreffs anderer Regeln über die Gröfsenverhältnisse der Erniedrigungen mufs auf das Original verwiesen werden. — Auf Grund der vorliegenden Messungen discutirt Tammann den Zusammenhang zwischen den *Gefrierpunkts- und Dampfspannungs*erniedrigungen. Speciell für verdünnte *Lösungen* wird die von Guldberg[1]) gegebene Formel durch einen Vergleich der von Rüdorff und de Coppet[2]) bestimmten Gefrierpunktserniedrigungen mit den Dampfspannungserniedrigungen von Tammann genügend bestätigt. Beim Vergleich der Gefrierpunkte Raoult's[3]) mit den Dampfspannungen ergeben sich in mehreren Fällen grofse Differenzen. Die von Kirchhoff gegebenen Beziehungen zwischen der Aenderung der μ-Werthe mit der Temperatur und den Verdünnungs- resp. Lösungswärmen wurden in vollem Umfange durch die Beobachtungen bestätigt. Schliefslich sucht Tammann, unbekannt mit den Arbeiten von van t'Hoff[4]), die Beziehungen zwischen dem *osmotischen Coëffi-*

[1]) JB. f. 1870, 45 f. — [2]) JB. f. 1871, 26 ff. u. 32 ff. — [3]) JB. f. 1884, 19 f.; f. 1885, 97 f. — [4]) JB. f. 1887, 189.

cienten (der Menge des in der Zeiteinheit durch die Flächene heit der Membran strömenden Lösungsmittels) zu den *Dam spannungen* des Lösungsmittels und der *Lösung* festzustell Für den Fall, dafs der gelöste Stoff die Membran nicht zu dur dringen vermag, findet Er eine directe Proportionalität zwisc den Dampfspannungserniedrigungen und den osmotischen Coë cienten. Diese Regel findet Er ferner durch einen Vergleich von de Vries[1]) bestimmten isotonischen Concentrationen mit Dampfspannungserniedrigungen bestätigt.

In Fortsetzung Seiner[2]) Untersuchungen über die *Dam spannungen* von *Lösungen* hat G. Tammann[3]) ferner über e dynamische Methode zur Bestimmung der Dampfspannungen richtet. Er bediente sich dabei folgender Formeln:

$$f = \frac{H}{1 + \frac{V_0(1+kt')\omega\delta(H-f')}{\Pi(1+\alpha t)760}}$$

$$\text{resp. } \Pi = V_0(1+kt')\cdot\frac{H-f'}{H-f}\cdot\frac{\omega\delta}{1+\alpha t}\cdot\frac{f}{760},$$

in welcher t die mittlere Temperatur des mit Wasserdampf sättigten Luftvolumens, f die Spannung des Wasserdampfs der Temperatur t, t' die Temperatur des Aspirators (am Schlu des Versuchs), f' die Spannung des Wasserdampfs bei der Te peratur t', H den auf 0° reducirten, am Schlusse des Versu herrschenden Barometerstand, α den Ausdehnungscoëfficien der Luft, k den Ausdehnungscoëfficienten der Substanz des As rators, V_0 das Volumen des Aspirators bei 0°, ω das absol Gewicht eines Liters Luft bei 0°, δ die theoretische Dichte Wasserdampfs ($\omega\delta = 0{,}8042$ g) und Π endlich das Gewicht unter jenen Umständen in der Luft enthaltenen Wasserdam bedeutet. Zunächst fand sich nun, dafs gegenüber den Regnault[4]) gewogenen Mengen die nach obiger Formel berechneten abweichende Daten ergaben, so dafs der dur schnittliche Fehler an einer (Regnault'schen) Bestimmung

---

[1]) JB. f. 1884, 115 f. — [2]) Vorstehende Abhandlung und JB. f. 1887, — [3]) Ann. Phys. [2] 33, 322. — [4]) Ann. chim. phys. [3] 15, 158 (1845).

zu $\pm 0{,}0036$ herausstellte. In Folge dessen wurde die obige Methode auf ihre weitere Anwendbarkeit geprüft und zu dem Ende das Gefäfs, welches die zu untersuchende Substanz enthielt, mit einem (im Original durch Zeichnung erläuterten) *Trockenapparat* verbunden, sowie durch das Ganze mittelst eines Aspirators von constanter Ausflufsgeschwindigkeit trockene Luft geleitet; das Volumen der Aspiratoren (aus Glas) betrug bei 20° 12,4866 (I) resp. 8,6575 (II) Liter. Zur Erhaltung einer constanten Temperatur wurde während des Versuchs sowohl das Gefäfs mit Substanz als auch die (mit Schwefelsäure beschickte) Trockenröhre in ein Wasserbad getaucht, dessen Temperaturschwankungen ein *Thermoregulator* anzeigte, welcher letztere gleichfalls im Original durch Zeichnung erläutert ist. Die mit Hülfe dieses Apparates zunächst angestellten Versuche für *Wasserdampf* sind in folgender Tabelle enthalten:

Aspirator	Π	t'	H	Versuchsdauer	f	f reducirt auf 760 mm	Abweichung vom Mittel 40,52
I	0,5104	20,5°	756,3	4 St.	40,27	40,59	+ 0,07
II	0,3547	20,5	756,3	3 „	40,37	40,69	+ 0,17
I	0,5110	21,5	760,6	3 „	40,50	40,45	— 0,07
I	0,5092	22,0	760,6	3 „	40,46	40,41	— 0,11
II	0,3520	22,0	760,6	3 „	40,35	40,30	— 0,22
II	0,3517	22,6	757,4	4 „	40,45	40,68	+ 0,16
II	0,3526	22,6	757,7	3,5 „	40,54	40,74	+ 0,22
II	0,3460	17,0	742,6	4 „	38,77	40,24	— 0,28
II	0,3550	16,5	749,0	5 „	39,66	40,61	+ 0,09

Hiernach hätte die Dauer der Durchleitung an Luft keinen Einflufs auf die Gröfse der Dampfspannungen; wonach also selbst unter weniger günstigen Umständen dennoch eine Sättigung der Luft mit Wasserdampf erzielt würde. — Die in gleicher Art für *Lösungen* bestimmten Dampfspannungen ergaben zu niedrige Resultate, und zwar deshalb, weil die oberen Schichten und die den Wänden des Ballons adhärirenden Tröpfchen sich durch

Verdampfung des Wassers concentriren. Für *gesättigte* Lösungen jedoch, deren Uebersättigung verhindert wird, liefs die Methode sich allerdings verwenden, und zwar derart, dafs mehrere Streifen Filtrirpapier in eine solche Lösung getaucht, nach der Benetzung ein wenig getrocknet und nun in ein U-förmiges Rohr, durch welches die trockene Luft strich, gebracht wurden. Auf die Weise fand sich für eine gesättigte Lösung von *Natriumphosphat*, Na_2HPO_4, im Mittel aus drei Versuchen $f'/f = 0,960$, während $f' \pm 39$ und $f \pm 40$ betrug; sowie ferner für eine gesättigte *Kochsalz*lösung im Mittel aus fünf Versuchen $f'/f = 0,769$; $f' = \pm 31$ und $f = \pm 40$. — Sodann untersuchte Er einige *Hydrate* von *Salzen*; hierfür wurden U-förmige Röhren, welche eine Länge von 15 cm, sowie einen Durchmesser von 1,5 cm besafsen, zu je 50 g mit dem betreffenden, grob gepulverten Hydrat gefüllt und unter einander verbunden. Indefs konnte selbst nach längerer Zeit eine völlige Verwitterung nicht erzielt werden; vielmehr waren nur 2 bis 3 cm Salz sichtbar verwittert; es können in Folge dessen die erhaltenen Resultate als zuverlässig nicht gelten und brauchen somit auch die einzelnen Daten hier nicht verzeichnet zu werden. Ordnet man nun hiernach die Salzhydrate in eine Reihe, in welcher die Verdampfungsgeschwindigkeit von links nach rechts abnimmt, so erhält man die Reihenfolge:

$Na_2HPO_4 . 12 H_2O$; $f'/f = 0,92$	$ZnSO_4 . 7 H_2O$; $f'/f = 0,73$	$MgSO_4 . 7 H_2O$; $f'/f = 0,62$
$K_2SO_4 . Cr_2(SO_4)_3 . 24 H_2O$; $f'/f = 0,61$	$BaCl_2 . 2 H_2O$; $f'/f = 0,27$	$CuSO_4 . 5 H_2O$; $f'/f = 0,37$
$K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24 H_2O$; $f'/f = 0,12$	$(NH_4)_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24 H_2O$. $f'/f = 0,11$	

Tammann kam somit zum Schlufs, dafs die dynamische Methode keine brauchbaren Resultate ergäbe; dasselbe gelte von der durch Müller-Erzbach[1]) befolgten Methode, nach welchen Resultaten die verdampften Wassermengen den Dampfspannungen der Hydrate proportional sein sollten. Es zeigt sich indefs, dafs

[1]) JB. f. 1884, 229; f. 1885, 213; f. 1886, 145.

verglichen mit den Resultaten von Debray[1]), G. Wiedemann[2]), Pareau[3]) und Frowein[4]) die von Müller-Erzbach gegebenen Zahlen sich durch kleinere Gröfsen auszeichnen, wie folgende Tabelle lehrt:

	t^0	f'/f G. Wiedemann	f'/f Frowein	f'/f Müller-Erzbach
$MgSO_4 . 7H_2O$	18 34,3	0,90 0,88	0,417 0,596	0,31
$ZnSO_4 . 7H_2O$	20 34,3	0,62 0,70	0,560 0,735	0,37
$CoSO_4 . 7H_2O$	16	0,90	—	0,57
$NiSO_4 . 7H_2O$	17	0,94	—	0,56
$FeSO_4 . 7H_2O$	17	0,62	—	0,30
		Pareau		
$BaCl_2 . 2H_2O$	13 34,3	0,14 0,18	0,161 0,271	0,03
$CuSO_4 . 5H_2O$	20 34,3	0,30 0,38	0,284 0,368	0,04
		Debray		
$Na_2HPO_4 . 12H_2O$ . . .	17	0,72	0,719	0,68

Uebrigens sind schon nach den Versuchen von Pape[5]) die Verdampfungsgeschwindigkeiten auf verschiedenen Flächen der nicht regulären Krystalle verschieden; woraus allgemein erhellen würde, dafs die Dampfspannung auf der Oberfläche eines Krystalles nicht gleich der Maximaldampfspannung desselben ist; mithin allgemeine physikalisch-chemische Schlüsse aus den Geschwindigkeiten der Verdampfung des Wassers von Salzhydraten nicht gezogen werden können.

Gegen obige Ausführungen wendete sich in einem besonderen Aufsatze W. Müller-Erzbach[6]). Er hielt darin an Seiner[7])

1) JB. f. 1874, 105. — 2) Daselbst, S. 104. — 3) JB. f. 1877, 140. — 4) Zeitschr. phys. Chem. 1, 12, 363 (1887). — 5) JB. f. 1865, 5 ff. — 6) Ann. Phys. [2] 34, 1047. — 7) JB. f. 1884, 229; f. 1885, 213; f. 1886, 145.

Methode, als einer brauchbaren, fest. Er theilte noch einige an *schwefelsaurem Kupfer* angestellte Versuche mit, wonach der relative Dampfdruck der Atmosphäre über diesem Salz bei 44° mehr als 0,21 und bei 41° nicht über 0,25 beträgt.

Auch J. Walker[1]) hat über eine dynamische Methode zur Bestimmung der *Dampfspannungen* von *Salzlösungen*, und zwar bei niederen Temperaturen, berichtet. Der zur Untersuchung dienende *Apparat* bestand aus drei Liebig'schen Kugelapparaten, die mit einander, sowie danach mit einem U-förmigen Rohre verbunden waren, welches letztere durch concentrirte Schwefelsäure benetzte Bimssteinstücke enthielt. Die drei Kugelapparate enthielten der Reihe nach: 1. und 2. die zu untersuchende Lösung, 3. destillirtes Wasser, an welches die U-Röhre sich anschloſs. Durch das Ganze wurde dann die Luft langsam durchgesogen mittelst einer im Original genau beschriebenen und durch Zeichnung erläuterten *Aspiratorpumpe*. Die relative Dampfdruckverminderung, welche das einzuführende Salz ausübt, läſst sich mittelst der Erwägung berechnen, daſs sie gleich ist dem Gewichtsverlust des dritten Kugelapparats, dividirt durch die Gewichtszunahme der U-Röhre; denn die Menge Luft, welche durch die einzelnen Theile des Apparats hindurchgeht, ist stets die gleiche und die das Wasser enthaltenden Kugeln hatten stets die mit denjenigen der Lösung gleiche Temperatur. Die im ersten Kugelapparat befindliche Salzlösung sollte dazu dienen, die Luft schon vor ihrem Eintritt in den zweiten mit dem Wasserdampf der Lösung zu sättigen, damit in dem letzteren keine erheblichen Concentrationsänderungen mehr hervorgebracht werden konnten. Um ferner in den einzelnen Theilen des Apparats eine gleichmäſsige Temperatur herzustellen, war derselbe während des Versuchs an Haken innerhalb eines zugedeckten Pappkastens aufgehängt, welcher letztere inmitten eines cylindrischen, auf drei Füſsen ruhenden und durch eine dicke Pappscheibe zugedeckten Gefäſses aus Eisenblech stand, und zwar auf einer durch drei groſse Korke unterstützten Zinkblechscheibe, so daſs überall

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 602.

zwischen den beiden Gefäfsen ein mit stagnirender Luft gefüllter Raum sich befand. Die Verbindung mit der Zimmerluft, resp. den Aspiratoren, war durch Gummischläuche erwirkt, welche durch die Pappe gingen; auch ein Thermometer ragte in den inneren Kasten hinein, und zwar mit der Kugel etwa bis zur Mitte. Jeder mit dieser Vorrichtung angestellte Versuch dauerte 15 bis 30 Stunden, in der Regel 22 Stunden; während desselben schwankte die Temperatur circa um 2 Grade. Damit die Verdichtung des Wasserdampfs (durch Druckschwankungen) an den Wänden minimal bleibt, also nicht Tropfenbildung veranlafst, müssen die horizontalen, engen Röhren der Kugelapparate sorgfältig getrocknet werden. — Die procentische *Dampfspannungserniedrigung* $c = (m.v)/(18.g)$, welche 1 Mol. Substanz in 100 Mol. Wasser hervorbringt, wurde mittelst des Molekulargewichts (m), dem Gewichtsverlust des Wassers in Grammen, dem Ausdruck $v = (w/s).100$, sowie g gleich den Theilen an Salz auf 100 Thle. Wasser gefunden, wozu auch nöthig war, die Gewichtszunahme (s) der Schwefelsäure festzustellen. Hiernach fanden sich folgende Resultate (Mittelwerthe):

Gelöste Substanz	$NaCl$	KCl	NH_4Cl	$NaNO_3$	KNO_3;	
$c = \frac{m.v}{18.g}$	2,18	2,02	1,99	1,97	1,16	
Gelöste Substanz	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$MgCl_2$	$ZnCl_2$	$ZnSO_4$
$c = \frac{m.v}{18.g}$	3,30	3,28	3,00	3,79	3,45	1,26

Diese Daten stimmen im Allgemeinen mit der Theorie der Dissociation in Lösung überein.

G. Errera[1]) veröffentlichte ausführliche Tabellen für die Spannung des *Wasserdampfs* wässeriger *Lösungen* von *Kalihydrat*, welche im Auszuge nicht wiedergegeben werden können. Es kamen dafür Lösungen von 1 Thl. $KOH.2H_2O$ auf 100 Thle. Wasser, sowie von 10, 20, 30, 40 und 49 Thln. KOH, je auf 100 Thle. Wasser zur Untersuchung[2]).

F. M. Raoult[3]) brachte in Fortsetzung Seiner[4]) bezüglichen

[1]) Gazz. chim. ital. **18**, 225. — [2]) Vgl. Wüllner, JB. f. 1860, 47 f. — [3]) Compt. rend. **107**, 442. — [4]) JB. f. 1887, 112 ff.; siehe auch JB. f. 1886, 114; wo statt E. Raoult zu lesen ist F. M. Raoult.

Untersuchungen eine Arbeit über die *Dampfspannungen* der in *Alkohol* gemachten *Auflösungen*. Er hat nunmehr auch *Salze* auf die früher [1]) nur für nicht salzartige Substanzen gefundene Gesetzmäfsigkeit (wonach 1 Mol. fester organischer Substanz beim Auflösen in 100 Mol. einer flüchtigen Flüssigkeit die Dampftension der letzteren um eine bestimmte, etwa 0,0105 betragende Constante erniedrigt) geprüft und dafür ein gleiches Verhalten constatirt. Die Methode war die früher angegebene und bezog Er ebenso die relative Spannungsverminderung $(f - f')/f$ auf die Anzahl (N) der Moleküle Substanz, gelöst in 100 Mol. Alkohol, so dafs auch hier geschrieben werden konnte $(f - f')/(fN) = Const.$ Jedoch mufs bemerkt werden, dafs diese Gesetzmäfsigkeit nur für verdünnte Lösungen gilt, dafs dagegen für concentrirte alkoholische, als auch wässerige Lösungen C manchmal wächst, sowie auch fällt. Folgende Tabelle enthält die Resultate für $N = 3$:

Substanz	Zusammenstellung nach der Auflösung in Alkohol		Relat. molek. Dampfspannungsverminderung $(f - f')/fN = C$
Ueberchlors. Natrium	ClO_4Na	Mol.-Gew. = 122,5	0,0098
Essigsaures Kalium	CH_3COOK	„ = 98	0,0100
Natriumäthylat	$C_2H_5ONa.3C_2H_6O$	„ = 206	0,0105
Chlorlithium	$LiCl.5C_2H_6O$	„ = 272,5	0,0104
Bromlithium	$LiBr.5C_2H_6O$	„ = 317	0,0104
Kaliumsulfocyanat	$KCNS$	„ = 97	0,0105
Salpeters. Calcium	$Ca(NO_3)_2$	„ = 164	0,0099
Chlorcalcium	$CaCl_2.3C_2H_6O$	„ = 249	0,0099
Quecksilbercyanid	$Hg(CN)_2$	„ = 252	0,0110
Thymol	$C_{10}H_{14}O$	„ = 150	0,0106
Pikrinsäure	$C_6H_2OH(NO_2)_3$	„ = 229	0,0103
Mononitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	„ = 123	0,0097
Salicylsäure-Aethyläther	$C_6H_4(OH)CO_2C_2H_5$	„ = 166	0,0097
Benzoësäure-Aethyläther	$C_6H_5CO_2C_2H_5$	„ = 150	0,0094
Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH$	„ = 169	0,0100
Naphtalin	$C_{10}H_8$	„ = 128	0,0091
			Mittel: 0,0104

[1]) JB. f. 1887, 112 ff.; siehe auch JB. f. 1886, 114; wo statt E. Raoult zu lesen ist F. M. Raoult.

M. Planck[1]) entwickelte in einer sehr lesenswerthen Abhandlung, die aber hier nicht ausführlich mitgetheilt werden kann, einige Gesetzmäfsigkeiten über die *Dampfspannung* von verdünnten *Lösungen* flüchtiger Verbindungen. Er fand, dafs die relative Dampfspannungserniedrigung, welche durch flüchtige Verbindungen in verdünnten Lösungen erzeugt wird, gleich sei der Differenz der Concentrationen des gelösten Stoffes in der Flüssigkeit und im Dampf; so dafs also, wenn c_1 resp. c'_1 die numerischen Concentrationen und p_0 resp. p die entsprechenden Drucke bezeichnen, man hat $c_1 = c'_1 = \frac{p_0 - p}{p_0}$. Wird $p = p_0$, so wird auch $c_1 = c'_1$, d. h. das Gemisch siedet constant. Diese theoretisch abgeleitete Folgerung wurde auf einige Untersuchungen von Konowalow[2]), nämlich der Dampfspannungen wässeriger Lösungen von *Ameisensäure* sowie *Isobutylalkohol*, angewendet, und zwar, um aus der Spannkraft des Gemisches (Wasser und Substanz) die Zusammensetzung des Dampfes zu berechnen, falls diejenige der Flüssigkeiten bekannt ist. Hierdurch bestätigte sich die Gesetzmäfsigkeit. Ebenso wie aus der Dampfspannung läfst sich c'_1 (die Concentration der fraglichen, gelösten Substanz) auch aus der Siedetemperatur (ϑ) berechnen, und zwar aus der Gleichung $c_1 - c'_1 = (\vartheta - \vartheta_0) . Q/\vartheta_0^2$, in welcher Q die Wärme (Verdampfungswärme) repräsentirt, die das System von aufsen aufnimmt, wenn bei der Temperatur ϑ_0 und dem Druck p 1 Mol. des Lösungsmittels verdampft. Demzufolge ist: die Differenz der Concentrationen des gelösten Stoffes in der Flüssigkeit und im Dampf gleich der Siedepunktserhöhung, dividirt durch das Quadrat der Siedetemperatur und multiplicirt mit der Verdampfungswärme eines Moleküls des Lösungsmittels. Auch die Richtigkeit dieser Gleichung wurde an den Untersuchungen von Konowalow für Ameisensäure resp. Isobutylalkohol in Wasser geprüft. — Endlich stellte Er noch folgende Differenzialgleichung für das Verhältnifs der Concentrationen (zwischen Lösungsmittel und Substanz) auf, deren Richtigkeit indefs bis jetzt nicht geprüft werden

1) Zeitschr. phys. Chem. 2, 405 bis 414. — 2) JB. f. 1881, 56 f.

konnte: $d \log \frac{c'_1}{c_1} = \frac{Q_1}{\vartheta^2} d\vartheta - \frac{V_1}{\vartheta} dp$; in welcher Q_1 diejenige Wärme repräsentirt, welche das System von aufsen aufnimmt, wenn bei der Temperatur ϑ und dem Druck p 1 Mol. des gelösten Stoffes aus der Lösung in den Dampf übergeht, sowie V_1 die Volumenzunahme bei diesem Vorgang bezeichnet. — Obige Gesetzmäfsigkeiten haben natürlich nur unter der Annahme Gültigkeit, dafs die betreffenden Moleküle von Stoff und Lösungsmittel weder dissociirt, noch mit einander verbunden sind.

Die Arbeiten von F. M. Raoult [1]) über die *Dampfspannungen ätherischer Lösungen* (von *organischen Verbindungen*) sind im Zusammenhange und ausführlich in der unten [2]) bezeichneten Quelle gebracht. In derselben haben die betreffenden Gleichungen hin und wieder eine von der früheren etwas abweichende Gestalt, da aber diese wesentlich nur die Form, nicht den eigentlichen Sinn trifft, so dürfte von einer Wiederholung derselben in dieser neuen Gestalt hier abgesehen werden. Allgemein dürfte nur noch hervorzuheben sein, dafs die frühere Constante D (= 0,0096) von Ihm nunmehr = 0,01 gesetzt wird; wonach also die berührte Gesetzmäfsigkeit folgendermafsen formulirt werden könnte: Löst man eine Molekel irgend eines nicht flüchtigen (organischen) Stoffes in Aether, so vermindert sich der Dampfdruck des letzteren um einen nahezu constanten Bruchtheil seines Werthes, welcher etwa 0,01 beträgt. Hiernach könnte also das *Molekulargewicht* einer betreffenden, in Aether löslichen Verbindung ermittelt werden.

Die Arbeit von J. Chappuis und Ch. Rivière [3]) über die *Dampfspannung* des flüssigen *Cyans* ist auch in ein anderes Journal [4]) übergegangen. Nachzutragen ist die nunmehr von Ihnen für den Druck gleich einer Atmosphäre ermittelte *Siedetemperatur*, welche betrug: — 20,4° bei 760,8 mm.

D. Konowalow [5]) wendete sich in einer Abhandlung „über

---

[1]) JB. f. 1886, 114 f.; f. 1887, 122; an letzterer Stelle lies, wie im betreffenden Original, F. M. Raoult statt E. Raoult. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 353 bis 373. — [3]) JB. f. 1887, 123. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 14, 286. — [5]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 1.

die Theorie der *Flüssigkeiten*" gegen Grimaldi, welcher [1]) angegeben hatte, dafs mit der von Jenem [2]) aufgestellten Gleichung über die *Compressibilität* von Flüssigkeiten nicht alle Fälle darstellbar seien. Er führte aus, dafs die Schlüsse von Grimaldi auf einem Rechenfehler beruhen, und zwar zeigte Er dies an den von Diesem berechneten Zahlen für *Aether*, *Pentan* und *Chloroform*. — Grimaldi [3]) wies dem gegenüber darauf hin, dafs Konowalow, indem Er annehme, die Dilatationsarbeit zwischen weiten Temperaturgrenzen folge dem gleichen Gesetze wie der Ausdehnungscoëfficient, einen Irrthum begehe, indem dies wohl für Aether und Pentan, nicht aber für Chloroform zulässig erscheine. — Näher auf die in beiden Abhandlungen vermerkten Einzelheiten einzugehen, ist hier nicht der Ort.

J. J. Boguski [4]) gab eine neue Methode, resp. einen *Apparat* für Messungen der *Compressibilität*, resp. *Ausdehnung* von *Flüssigkeiten* an. Der für die Ausdehnung dienende Apparat (*Dilatometer*), dessen Handhabung ebenso wie diejenige des für die Compressibilität dienenden ohne Zeichnung nicht gut verdeutlicht werden kann, besteht im Wesentlichen aus drei, durch calibrirte Capillarröhren mit einander verbundenen, unter einander befindlichen Glascylindern, von welchen letzteren auch der kleinere, obere, calibrirt ist. Der obere wie der untere Cylinder nebst den Capillaren sind mit Quecksilber gefüllt, der dritte, mittlere, nur so weit, als die anderweitige Füllung mit der Versuchsflüssigkeit es erlaubt. Indem diese letztere auf eine bestimmte höhere, resp. niedrigere Temperatur der Umgebung gebracht wird, mifst man die Ausdehnung an der Menge des ausfliefsenden Quecksilbers. Da der Ausdehnungscoëfficient α durch die Gleichung $\alpha = (V_t - V_0)/V_0 t$ bestimmt wird, so kann durch die Messung der betreffenden Quecksilbermenge die Bestimmung desselben zur Ausführung kommen. Natürlich mufs beachtet werden, dafs die Ausdehnung des Quecksilbers von derjenigen der betreffen-

[1]) JB. f. 1887, 124 f. — [2]) Daselbst, S. 125 f. — [3]) Gazz. chim. ital. 17, 566; Zeitschr. phys. Chem. 2, 374. — [4]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 120, 482.

den Flüssigkeit verschieden ist, mithin sind die entsprechenden Mengen Flüssigkeit und Quecksilber dem Volum nach nicht identisch. Wird daher der Inhalt des Gefäfses, woraus beim Versuch das Quecksilber ausfliefst, mit V bezeichnet, und die ausgeflossene Menge des letzteren mit V_1, so ist $V - V_1$ die Ausdehnung der Flüssigkeit minus derjenigen des Quecksilbers. Kennt man also V, V_1, sowie die Temperaturen der drei Glascylinder, so kann obige Gleichung realisirt werden. — Bei dem für die Messung der *Compressibilität* dienenden Apparate werden zwei Glasgefäfse, von denen das eine cylindrisch, das andere (obere) birnenförmig gestaltet ist, von einem dritten mittelst eines langen Glasrohres erheblich überragt. Aus diesem kann man Quecksilber in das untere, cylindrische Gefäfs auf die dort befindliche Flüssigkeit fliefsen lassen, wonach entsprechend der Compressibilität aus dem darauf sitzenden birnförmigen Behälter eine gröfsere oder geringere Menge Quecksilber austritt, welches zu wiegen ist. Besitzt nun das oberste Gefäfs, woraus das Quecksilber auf die Flüssigkeit trat, das Volum V und andererseits das oberhalb der Flüssigkeit aus der Birne austretende Quecksilber das Volum V_1, so ist $V_1 - V$ gleich der Compression der Flüssigkeit minus derjenigen des Quecksilbers; woraus die Compressibilität der Flüssigkeit berechnet werden kann. — Die Correction, die also nach dieser Methode gegenüber der piëzometrischen anzubringen ist, betrifft nicht die Compressibilität der Gefäfswände, sondern diejenige des Quecksilbers.

G. Quincke[1]) untersuchte die Formen, welche dünne feste *Lamellen* in Berührung mit *Flüssigkeiten* annehmen. Solche Lamellen, und zwar von einer Dicke, die noch weniger als 0,000045 mm betrug, bereitete Er, indem Er Eiweifs oder wässrige Lösungen von Leim oder auch alkoholische Lösungen von Harzen auf Quecksilber eintrocknen liefs, dessen Oberfläche mit einer Spur Fett bekleidet war. Er fand nun, dafs Gröfse und Gestalt der so erzeugten Lamellen von der Oberflächenspannung der fettigen Quecksilberfläche abhängig war, also von der Dicke

[1]) Berl. Akad. Ber. 1888, 789.

der Fettschicht auf dem Quecksilber, der Temperatur und der Bestrahlung. Derartige Lamellen können noch die Gestalt einer Flüssigkeitsoberfläche modificiren und eine faltige Oberfläche zeigen; an der Oberfläche von Quecksilber, Wasser, Chloroform oder fetten Oelen bilden sie mit Luft oder mit anderen Flüssigkeiten cylindrische Gestalten oder Röhren, und zwar dann, wenn die Oberfläche möglichst klein werden wollte und durch das Fehlen der seitlichen Verschiebbarkeit verhindert war, Kugelgestalt anzunehmen.

Derselbe [1]) studirte ferner die periodische Ausbreitung an *Flüssigkeits-Oberflächen*, sowie die dadurch hervorgerufenen Bewegungserscheinungen. Ist eine Flüssigkeit 3 mit einer anderen 1 in jedem Verhältnisse mischbar, so erfolgt die Ausbreitung derselben an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2, sobald die Oberflächenspannung $\alpha_{13} < \alpha_{12}$ ist. Diese letztere läfst sich, wie früher [2]) von Ihm gezeigt wurde, aus der Gestalt oder Höhe flacher Blasen oder Tropfen, welche eine Flüssigkeit 2 in einer Flüssigkeit 1 bildet, bestimmen. Derartige Bewegungserscheinungen wurden nunmehr von Ihm an *Soda*lösung gegenüber *Oel* (Seifenbildung), an *Alkohol* gegenüber einer Luftblase in *Wasser*, an Sodalösung gegenüber einem Gemisch von *Mandelöl* und *Chloroform*, sowie an Sodalösung gegenüber filtrirtem Hühner*eiweifs* angestellt. Er führte sodann des Näheren aus, dafs die Ausbreitung der auf letztere Art entstehenden *Eiweifsseife* an der Berührungsstelle *fetter Oele* die Ursache der *Protoplasma*bewegung bei Pflanzen und niederen Thieren sei; auf welche interessante Untersuchungen indefs hier nicht weiter eingegangen werden kann.

H. Schoentjes [3]) construirte Figuren zur Demonstration der *Oberflächenspannung* von *Flüssigkeiten*.

W. F. Magie [4]) lieferte eine eingehende Untersuchung über den Contactwinkel von *Flüssigkeiten* mit festen Körpern.

M. Couette [5]) construirte einen *Apparat* zur Bestimmung

---

[1]) Berl. Akad. Ber. 1888, 791. — [2]) JB. f. 1870, 34 ff. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 15, 216, 712. — [4]) Phil. Mag. [5] 26, 162 bis 183. — [5]) Compt. rend. 107, 388.

der Reibung von *Flüssigkeiten*, mit welchem die unten stehenden Zahlen für Wasser sowie auch Luft gewonnen wurden. Der Apparat besteht aus einem Kupfercylinder (A), welcher durch einen Gramme'schen Motor gleichförmig um seine vertical stehende Axe bewegt wird. Die Umdrehungen werden auf einem Enregistrator eingeschrieben. Innerhalb von A und hiermit conaxial ist ein zweiter Cylinder (B) aufgehängt. Die Oberfläche von B wird durch zwei Cylinder von fester Stellung verlängert. Die Flüssigkeit kommt sodann innerhalb der beiden Cylinder; sie wird von A fortgezogen, indem sie selbst dadurch B bewegt; B kann aber später in seine ursprüngliche Lage gebracht werden, indem man den Faden, an welchem er aufgehängt ist, um einen bestimmten Winkel dreht, welchen letzteren man zu messen hat. Bezeichnet ε den Reibungscoëfficienten, so gilt nach Navier: $\varepsilon = \frac{k(R_1^2 - R_0^2)}{24\pi h R_0^2 R_1^2} \cdot \frac{T}{N}$, wenn T den Torsionswinkel in Graden, N die Anzahl der Umdrehungen von A per Minute, π das Verhältniss des Umkreises zum Durchmesser, k den Coëfficienten der Torsion des Fadens, R_0 den äufseren, R_1 den inneren Radius von B und h dessen Höhe bezeichnet. Hiernach mufs T/N unabhängig von N sein und wurde die Richtigkeit dieser Voraussetzung sowohl an *Luft* als an Wasser geprüft. Für Luft ergab sich aber schon, dafs, wenn auch T/N bis etwa zu 200 Umdrehungen constant blieb (im Mittel = 0,2888 bei 18,3°), dieses Verhältnifs bei der stärker wachsenden Anzahl Umdrehungen sich vergröfserte. Für *Wasser* fand sich als Mittel mehrerer, gut übereinstimmender Versuche:

N	T/N
25,6	16,81
52,8	17,52

also auch wieder eine deutliche Abweichung von der Theorie. Da Ihm indefs diese Abweichungen wesentlich durch die Unvollkommenheit des Apparates bedingt zu sein schienen und die Störungen, welche dadurch hervorgerufen werden, mit der Geschwindigkeit der Bewegung erheblich abnehmen müssen, so wurde der Ausdruck T/N bestimmt, wenn N nach 0 convergirt.

für Wasser ergab sich dadurch $T/N = 16{,}14$ bei $19{,}1^0$ und bei der gleichen Temperatur ist nach Poiseuille der Reibungscoëfficient ε des Wassers $= 0{,}01032$. Den Reibungscoëfficienten der *Luft* findet man hiernach durch Multiplication dieser Zahl mit 0,2888 und Division durch 16,14; daher ε für Luft $= (0{,}01032/16{,}34)$ 0,2888 = 0,0001847 (bei $18{,}3^0$)[1].

L. Graetz[2]) veröffentlichte eine gröfsere Abhandlung über die *Reibung* von *Flüssigkeiten*[3]), aus welcher Er zunächst hervorhebt, dafs zwar ein Zusammenhang zwischen der *Constitution* der letzteren und ihrer Zähigkeit vorhanden sei, dafs jedoch dieser sehr unbestimmt hervortrete und keine positiven Schlufsfolgerungen zuliefse. Nach Ihm beruht die innere Reibung von Flüssigkeiten auf einem anderen Vorgange als diejenige von Gasen[4]), und zwar derart, dafs es nicht wie bei letzteren wesentlich Molekularstöfse, sondern hauptsächlich der Zug der Molekularkräfte ist, welcher die Reibung von Flüssigkeiten hervorbringt. Dieses vorausgesetzt, so würde bei Flüssigkeiten wesentlich derjenige Theil der Reibung zu untersuchen sein, der übrig bleibt, wenn man von der auch im gasförmigen Zustande der Substanz sich befindenden Reibung absieht. Beim Uebergange von dem festen durch den flüssigen zum gasförmigen Zustande wird nun die Reibung von ∞ an bis zu 0 abnehmen, d. h. wenn bis zur kritischen Temperatur vorgeschritten wird. Ferner läfst sich nach Maxwell der Reibungscoëfficient μ einer jeden Substanz auffassen als das Product zweier anderen, die letztere charakterisirenden Gröfsen, nämlich 1) des Moduls der Rigidität E und 2) einer Zeit T, der „Relaxationszeit" Maxwell's[5]); μ wird dadurch $= ET$. Diese Relaxationszeit, eine Zeit, in welcher eine Spannung im Körper von ihrem ursprünglichen Werthe nach einer Deformation

---

[1]) Vgl. die sonst gefundenen Gröfsen: O. E. Meyer, JB. f. 1871, 45 (0,000200); Derselbe und Springmühl, JB. f. 1873, 17 (0,000190); Schumann, in der JB. f. 1884, 87 f. besprochenen Abhandlung (0,000178). — [2]) Ann. Phys. [2] **34**, 25 bis 39. — [3]) Vgl. Guerout, JB. f. 1875, 34 (Ausflufscoëfficienten von Alkoholen) und namentlich Pribram und Handl, JB. f. 1881, 81 ff. — [4]) Vgl. die JB. f. 1885, 125 ausgezogene Abhandlung (Graetz). — [5]) Vgl. Kundt, JB. f. 1881, 140.

herabsinkt auf $1/e$ ihres Werthes (e Basis der natürlichen Loga-rithmen), wurde von Graetz nicht, vielmehr der reciproke Werth, die Relaxationszahl n benutzt, welche Zahl angiebt, wie oft in einer Secunde eine immer wieder erneute Spannung auf $1/e$ ihres Werthes herabsinkt. n nimmt mit steigender Temperatur zu; nennt man diejenige Temperatur, bei welcher die Reibung unendlich grofs geworden ist, ϑ, so ist $n = f(\vartheta)$, und zwar eine homogene Function, die mit steigendem Argument selbst wächst. Man kann sie demnach schreiben: $n = n_1\vartheta + n_2\vartheta^2 + n_3\vartheta^3 + \cdots$ resp. $n = n_1\vartheta(1 + \alpha_1\vartheta + \alpha_2\vartheta^2 + \cdots)$ Was die Gröfse E betrifft, so ist dieselbe auch für den flüssigen Zustand nicht bekannt, sondern nur für feste und gasförmige Körper. Es ist indefs wahrscheinlich, dafs sie mit steigender Temperatur beim Uebergange aus dem festen durch den flüssigen zum gasförmigen Zustande abnehmen mufs, und zwar wesentlich nach Analogie der Elasticitätsmodule fester Körper, sowie auch deshalb, weil E bei den gasförmigen Körpern gleich dem Druck p ist, welcher letztere für diese eine sehr viel geringere Gröfse als für feste Körper besitzt. Wird nun sonach anzunehmen sein, dafs E bei der kritischen Temperatur gleich dem kritischen Drucke P ist, so kann man für alle unterhalb derselben liegende Wärmegrade setzen: $E = P + b_1(\vartheta_0 - \vartheta) + b_2(\vartheta_0 - \vartheta)^2 + b_3(\vartheta_0 - \vartheta)^3$, und es wird der *Reibungscoëfficient* μ:

$$\mu = \frac{P + b(\vartheta_0 - \vartheta)[1 + \beta_1(\vartheta_0 - \vartheta) + \beta_2(\vartheta_0 - \vartheta)^2 + \cdots]}{n_1\vartheta[1 + \alpha_1\vartheta + \alpha_2\vartheta^2 + \cdots]}$$

Für den Fall, dafs die in Betracht kommenden Temperaturen (wie es experimentell bisher fast ausnahmslos festgestellt) erheblich unterhalb der kritischen der betreffenden Flüssigkeit liegen, wird die Gröfse P unbedeutend gegenüber den anderen Gliedern in E; es läfst sich also die Gleichung für μ schreiben:

$$\mu = \frac{b(\vartheta_0 - \vartheta)[1 + \beta_1(\vartheta_0 - \vartheta) + \beta_2(\vartheta_0 - \vartheta)^2 + \cdots]}{n_1\vartheta[1 + \alpha_1\vartheta + \alpha_2\vartheta^2 + \cdots]}$$

oder umgeformt: $\mu = A(\vartheta_0 - \vartheta)/\vartheta[1 + \varkappa_1\vartheta + \varkappa_2\vartheta^2 + \cdots]$ in welcher A, $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ u. s. w. Constanten sind. Als erste Annäherung kann, wenn $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ u. s. w. kleine Gröfsen sind (falls nämlich entweder die Relaxationszeit sehr viel rascher als die

Aus den Verhältnifszahlen der δ ergiebt sich somit, dafs die Absorptionsdilatationscoëfficienten in den verschiedenen Flüssigkeiten die gleiche Reihenfolge einnehmen. Für alle untersuchten Lösungsmittel hat man $\delta_2 > \delta_1 > \delta$. — Auch für *Gasmischungen* wurde die Ausdehnung der Flüssigkeiten (Alkohol und Aether) untersucht, und zwar wurden Wasserstoff und Kohlensäure hierfür verwendet, derart, dafs nach der Absorption des einen Gases durch die Flüssigkeit diejenige des zweiten bestimmt wurde. Derart fand sich, dafs der Absorptionsdilatationscoëfficient derselbe war, gleichgültig, ob die Flüssigkeit vor dem Versuche gasfrei war oder nicht. Die von der Absorption zweier Gase herrührende Volumzunahme ist ferner gleich der Summe der von jedem einzelnen verursachten; es wird folglich die Ausdehnung einer Flüssigkeit durch eine (vorher bereitete) Gasmischung derjenigen gleich sein, welche die Flüssigkeit erfährt, wenn man sie die einzelnen Bestandtheile der Mischung nach einander absorbiren läfst. — Endlich berechnete Er nach den obigen Absorptionscoëfficienten das *specifische Gewicht* der untersuchten Flüssigkeiten für die Absorption eines dem Volumen der Flüssigkeit gleichen Gasvolumens von 0° und 760 mm Druck. Bezeichnet p das Gewicht der Volumeinheit Flüssigkeit, p_1 dasjenige der Volumeinheit Gas von 0° und 760 mm, sowie δ den Absorptionsdilatationscoëfficienten, so ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit nach der Absorption eines gleichen Volumens Gas $S = (p + p_1)/(1 + \delta)$. Hiernach hängt also die Aenderung des specifischen Gewichts durch die Gasabsorption ab von dem specifischen Gewichte der Flüssigkeit, von ihrem Absorptionsdilatationscoëfficienten, sowie dem specifischen Gewichte des Gases. Innerhalb der Grenzen der Genauigkeit dieser Untersuchung läfst sich die obige Formel auch schreiben: $S = p + p_1 - p\,\delta$; nach welcher letzteren die folgende Tabelle berechnet wurde:

Diese Werthe zeigen folgende Differenzen für eine in das Molekül Säure eintretende CH_2-Gruppe:

Säure	Methyl-ester	Aethyl-ester	n-Propyl-ester	n-Butyl-ester	Isopropyl-ester	Isobutyl-ester
291,3	—	304,5	155	309	236	209
281,5	196,8	292,4	215	—	236	287
258,2	229,3	163,3	164	—	156	—
Mittel: 277,0	213,0	253,4	178	309	209,3	248

Die Mittelwerthe[1]) dieser Differenzen zeigen sich nicht sehr verschieden von einander (?), und zwar liegen die Abweichungen völlig in dem Intervall der Beobachtungsfehler. Es scheint daher eine gewisse Beziehung zwischen Zähigkeit und Constitution bei organischen Verbindungen zu bestehen.

K. Ångström[2]) beschrieb des Ausführlichen ein *Dilatometer*, mit welchem Er die Absorption von *Kohlensäure*, *Wasserstoff* und *Luft* durch *Chloroform*, *Mononitrobenzol*, *Benzol*, *Methyl-*, *Aethylalkohol* und *Aethyläther*, sowie die bei der Absorption eintretenden *Dichteänderungen* dieser Flüssigkeiten untersuchte. Folgende Tabelle giebt die Mittelwerthe der erhaltenen Daten, in welchen δ_1, δ_2, δ_3 die entsprechenden „Absorptionsdilatationscoëfficienten" bezeichnen, sowie δ_1/δ_3 resp. δ_2/δ_3 die Verhältnifszahlen zwischen Kohlensäure und Wasserstoff resp. Luft und Wasserstoff für die verschiedenen Flüssigkeiten.

	Kohlensäure δ_1	Luft δ_2	Wasserstoff δ_3	$\frac{\delta_1}{\delta_3}$	$\frac{\delta_2}{\delta_3}$
Chloroform	0,00188	0,00205	0,00160	1,18	1,28
Nitrobenzol	0,00168	—	—	—	—
Wasser	0,00130	0,00143	0,00106	1,23	1,35
Benzol	0,00200	0,00216	0,00170	1,18	1,27
Methylalkohol	0,00184	0,00201	0,00157	1,17	1,28
Aethylalkohol	0,00185	0,00203	0,00152	1,22	1,34
Aethyläther	0,00200	0,00240	0,00184	(1,09)	1,30

[1]) Im Original sind diese Mittelwerthe zum Theil unrichtig berechnet. — [2]) Ann. Phys. [2] 33, 223.

Aus den Verhältnifszahlen der δ ergiebt sich somit, dafs die Absorptionsdilatationscoëfficienten in den verschiedenen Flüssigkeiten die gleiche Reihenfolge einnehmen. Für alle untersuchten Lösungsmittel hat man $\delta_2 > \delta_1 > \delta$. — Auch für *Gasmischungen* wurde die Ausdehnung der Flüssigkeiten (Alkohol und Aether) untersucht, und zwar wurden Wasserstoff und Kohlensäure hierfür verwendet, derart, dafs nach der Absorption des einen Gases durch die Flüssigkeit diejenige des zweiten bestimmt wurde. Derart fand sich, dafs der Absorptionsdilatationscoëfficient derselbe war, gleichgültig, ob die Flüssigkeit vor dem Versuche gasfrei war oder nicht. Die von der Absorption zweier Gase herrührende Volumzunahme ist ferner gleich der Summe der von jedem einzelnen verursachten; es wird folglich die Ausdehnung einer Flüssigkeit durch eine (vorher bereitete) Gasmischung derjenigen gleich sein, welche die Flüssigkeit erfährt, wenn man sie die einzelnen Bestandtheile der Mischung nach einander absorbiren läfst. — Endlich berechnete Er nach den obigen Absorptionscoëfficienten das *specifische Gewicht* der untersuchten Flüssigkeiten für die Absorption eines dem Volumen der Flüssigkeit gleichen Gasvolumens von 0° und 760 mm Druck. Bezeichnet p das Gewicht der Volumeinheit Flüssigkeit, p_1 dasjenige der Volumeinheit Gas von 0° und 760 mm, sowie δ den Absorptionsdilatationscoëfficienten, so ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit nach der Absorption eines gleichen Volumens Gas $S = (p + p_1)/(1 + \delta)$. Hiernach hängt also die Aenderung des specifischen Gewichts durch die Gasabsorption ab von dem specifischen Gewichte der Flüssigkeit, von ihrem Absorptionsdilatationscoëfficienten, sowie dem specifischen Gewichte des Gases. Innerhalb der Grenzen der Genauigkeit dieser Untersuchung läfst sich die obige Formel auch schreiben: $S = p + p_1 - p\,\delta$; nach welcher letzteren die folgende Tabelle berechnet wurde:

Substanz	Sp. G. gasfrei S	Sp. G. nach Absorption von CO_2 S_1	$S_1 - S$	Sp. G. nach Absorption von Luft S_2	$S_2 - S$	Sp. G. nach Absorption von H S_3	$S_3 -$
Chloroform . .	1,51706	1,51618	— 0,00088	1,51524	— 0,00182	1,51472	— 0,0
Mononitrobenzol	1,22283	1,22275	— 0,00008	—	—	—	—
Wasser	0,99987	1,00054	+ 0,00067	0,99973	— 0,00014	0,99890	— 0,0
Benzol	0,90008	0,90025	+ 0,00017	0,89943	— 0,00065	0,89864	— 0,0
Methylalkohol .	0,81002	0,81050	+ 0,00048	0,80968	— 0,00034	0,80884	— 0,0
Aethylalkohol .	0,80715	0,80763	+ 0,00048	0,80680	— 0,00035	0,80601	— 0,0
Aethyläther . .	0,73631	0,73681	+ 0,00050	0,73583	— 0,00048	0,73505	— 0,0

A. Mallock[1]) bestimmte die *Viscosität* von *Wasser* mit Hülfe eines *Apparates*, der im Original eingehend erläutert ist, hier aber ohne Zeichnung nicht näher beschrieben werden kann. Derselbe bestand im Wesentlichen aus zwei in einander geschachtelten Cylindern, von denen der äufsere (A) auf einer Scheibe befestigt, der innere (B) aber frei mittelst eines feinen Drahtes in diesem aufgehängt war und darin zu rotiren vermochte. Durch Drehung der Scheibe konnte auch der äufsere Cylinder um seine Axe rotiren. Der Raum zwischen den Cylindern wird mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Bewegt man A mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit und verzeichnet man sodann den Winkel, um welchen B durch die reibende Kraft der Flüssigkeit gedreht wurde, sowie die Torsion des Drahtes, die hierbei stattfand, so hat man die Daten zur Berechnung der Viscosität. Ist nämlich r_1 = dem Radius des Cylinders B, r_2 = demjenigen von A, h die Tiefe der eingetauchten Oberfläche von B, v die lineare Oberflächengeschwindigkeit von A, Θ der Torsionswinkel, um welchen B mittelst der bewegten Flüssigkeit gedreht ist, sowie endlich $\varkappa \Theta = \varkappa (Av + Bv^2)$ die gesammte tangentielle Kraft, so wird μ (der Viscositätscoëfficient) $= \varkappa A \frac{r_2 - r_1}{2 \pi r_1 h}$. Es

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 45, 126.

g nun μ_4 (μ bei 4°) für *Wasser* = 15,166 × 10^{-7}, = 11,93 × 10^{-7} und endlich μ_{48} = 5,99 × 10^{-7}.

W. C. Röntgen und J. Schneider[1]) haben im Anschlufs hre[2]) Untersuchungen über die *Compressibilität* von Flüssign auch diejenige des *Wassers* genauer untersucht. Sie beten sich dazu eines im Original genau beschriebenen *Apparates cometers)*, mit welchem die scheinbare Compressibilität bei Temperaturen 17,95°, 9,00° und 0,00° bestimmt wurde. Zur tellung der letzteren Temperatur wurde ein circa 50 Liter altendes Bad mit festgestampftem, reinem Schnee und eisem, destillirtem Wasser bis auf einen kleinen, für das Piëzor nöthigen Raum gefüllt, wodurch eine äufserst constante peratur erreicht werden konnte. Die Temperatur von 9° weniger constant, während diejenige von 17,95° gleich der temperatur (im Keller) genommen wurde. Aus den im Original llarisch verzeichneten einzelnen Daten liefsen sich folgende bnisse ableiten: Die scheinbare Compressibilität des Wassers 17,95° beträgt 0,00004413 atm.$^{-1}$; diejenige bei 9,00° =)04602 atm.$^{-1}$ und endlich bei 0,00° = 0,00004910 atm.$^{-1}$. — Hülfe der von Voigt[3]) gefundenen Constanten für die Comibilität des Steinsalzes haben Sie endlich die *wahre Comibilität* des Wassers ermittelt, indem Sie aus jenen Daten Deformationsconstante Ihres Piëzometers ableiteten. Derart lten Sie für die Compressibilität des Wassers bei 9,00 resp. die Werthe 0,0000481 resp. 0,0000512 atm.$^{-1}$.

Im Anschlufs an obige Untersuchungen haben Dieselben[4]) über die *Compressibilität* des *Steinsalzes*, des *Sylvins* und wässerigen *Chlorkaliumlösungen* berichtet. Mit Umgehung Einzelheiten seien hier nur die Resultate verzeichnet. Es sich: die scheinbare Compressibilität des Steinsalzes (in chen) bei 18° zu 0,00000210 atm.$^{-1}$; ferner des Pulvers von *rnatrium* zu 0,00000284 atm.$^{-1}$. Letzteres war durch starkes kochen der Lösung erhalten, derart, dafs das Salz mit der

---

[1]) Ann. Phys. [2] **33**, 644 bis 660. — [2]) JB. f. 1886, 129 ff. — [3]) JB. 875, 4. — [4]) Ann. Phys. [2] **34**, 531 bis 551.

Mutterlauge in das Piëzometer kam. Dafs die letztere Zahl einen erheblich gröfseren Werth als die erstere zeigt, liegt daran, dafs durch Compression des Salzes mit der Mutterlauge von demselben noch gelöst wird unter Contraction des Ganzen. Aber auch Steinsalz*pulver* ergab eine gröfsere als die erstere Zahl für die Compressibilität, nämlich = 0,00000254 atm.$^{-1}$. Die scheinbare Compressibilität des *Sylvins* (in Stäbchen) betrug bei 18° 0,00000424 atm.$^{-1}$, diejenige des ausgefällten *Chlorkalium*pulvers bei 18,1° 0,00000500 atm.$^{-1}$; wonach also auch hier wie bei Chlornatrium dieselbe gröfser ist für Pulver als für das Salz in gröfseren Massen. Die *Lösungen* des Chlorkaliums wurden nach verschiedenem Procentgehalt untersucht, wodurch sich eine Abhängigkeit von der Concentration ergab, wie folgende Tabelle lehrt:

Procent-gehalt	Molekül-gehalt	Dichte bei 18,0°	Relative scheinbare Compressibilität		Relative scheinbare Compressibilität berechnet	Differenz
			beobacht.	bei t^0		
0,00	0	0,9987	1,0000	18,0	1,0000	0,0000
0,871	118	1,0043	0,9866	18,0	0,9856	+ 0,0010
2,48	342	1,0146	0,9603	17,9	0,9595	+ 0,0008
4,88	690	1,0300	0,9212	18,1	0,9223	— 0,0011
7,51	1091	1,0481	0,8831	18,0	0,8837	— 0,0006
9,82	1462	1,0631	0,8515	18,2	0,8515	0,0000
15,03	2378	1,0983	0,7840	18,0	0,7837	+ 0,0003
19,94	3348	1,1334	0,7263	18,1	0,7257	+ 0,0006
25,52	4606	1,1747	0,6657	18,2	0,6657	0,0000

Die „berechnete" relative, scheinbare Compressibilität erhält man gemäfs der Gleichung $(y - b)(n + a) = (1 - b)\,a$, in welcher a und b Constanten sind, y die relative, scheinbare Compressibilität und n die Molekülzahl bedeutet. Zur Berechnung von a und b wurden die Versuche mit der 9,82- und der 25,52 procentigen Lösung als Grundlage genommen. Die Daten zeigen, dafs die von einem gewissen constanten Werth an gerechnete Com-

ressibilität von *Chlorkaliumlösungen* nahezu umgekehrt proportional ist der um einen constanten Werth vermehrten Anzahl der in 1 g Wasser gelösten Moleküle. Analoges gilt auch für Lösungen von *Chlornatrium*, folgender Tabelle gemäfs:

Molekülzahl	0	724	1544	2805	4300	6145
Relat. scheinbare Compress.	1,000	0,9130	0,8326	0,7361	0,6477	0,5663
Relat. molekulare Compress.	1,000	0,9167	0,8408	0,7516	0,6697	0,5962

Berechnet man hieraus, indem man die Constante *b* aus den 1544- und 6145-molekularen Lösungen nimmt, sowie als Deformationsconstante des Piëzometers den Werth 0,00000210 $atm.^{-1}$, so findet man 1. die Compressibilität des festen Salzes, berechnet aus der relativen scheinbaren Compressibilität der Lösung = 0,00000519 $atm.^{-1}$, 2. dieselbe, berechnet aus der relativen molekularen Compressibilität der Lösung = 0,00000517 $atm.^{-1}$; Werthe, welche gut mit einander übereinstimmen. Weniger gut stimmten die Werthe für Chlorkalium mit einander, bei welchen sich ergab: 1. Compressibilität von festem Salz, berechnet aus der relativen scheinbaren Compressibilität der Lösung = 0,00001095 $atm.^{-1}$, 2. dieselbe, berechnet aus der relativen molekularen Compressibilität der Lösung = 0,00000817 $atm.^{-1}$; während 3. die directen Versuche mit Stäbchen den Werth 0,00000634 $atm.^{-1}$ lieferten.

R. B. Warder [1]) hat sogenannte *Flüchtigkeits*coëfficienten für wässerige *Chlorwasserstoffsäure* berechnet, welche letztere allgemein durch die Formel $H_2O.nHCl$ repräsentirt werden kann. Wird der Flüchtigkeitscoëfficient *v* eingeführt, so lautet die Formel $H_2O.vnHCl$. Zur Ausführung der Untersuchung wurde Chlorwasserstoffsäure gewöhnlicher Stärke destillirt, und zwar durch derartiges vorsichtiges Erhitzen, dafs an den Seiten der Kochflasche keine Feuchtigkeit sich condensiren konnte. Die verschiedenen Fractionen wurden danach gewogen und titrirt. Die

[1]) Am. Chem. J. 10, 458.

erhaltenen Resultate für *v* stimmten leidlich auf den Ausdruc
$v = 445\,n^3$, folgenden Daten gemäfs:

n	*v n*		*v*	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
0,0681	0,0095	0,0095	0,140	0,140
0,0759	0,0147	0,0148	0,194	0,195
0,0862	0,0243	0,0245	0,282	0,285
0,0984	0,0422	0,0417	0,429	0,424
0,1107	0,0661	0,0669	0,597	0,604

Wird die verdünnte Säure ($n = 0{,}07$ bis 0,11) rasch gekocht,
findet man thatsächlich $v = 445\,n^3$; wird dieselbe langsam
erhitzt, so vermindert sich der Werth von *v* um 10 bis 30 Pro
wird endlich starke Säure ($n = 0{,}15$ bis 0,20) gekocht, so werd
die Werthe für *v* gröfser, als dem obigen Durchschnittswert
entspricht, und zwar entsprechend dem Ausdruck: $v = 3063$

R. Höpke[1]) bestimmte im Anschlufs an die Arbeiten v
Landolt[2]) über die Reactionsverhältnisse zwischen *Jodsäu*
und *Schwefligsäure* die *Affinitätsgröfsen* verschiedener Säure
nämlich der *Chlorwasserstoffsäure*, *Salpetersäure*, *Schwefelsäu*
Phosphorsäure, *Ameisensäure*, *Oxalsäure*, *Essigsäure*, *Mono-*, *L*
und *Trichloressigsäure*, *Buttersäure*, *Isobuttersäure*, *Weinsäu*
Citronensäure und endlich auch *Borsäure*. Zur Ausführung d
Untersuchung verfuhr Er derart, dafs zu den Lösungen v
Schwefligsäure und Jodsäure, welche ihrem Gehalte nach gen
bestimmt waren, in proportional ansteigenden Mengen die b
treffende Säure hinzugefügt und die Zeit beobachtet wurde, welc
vom Augenblicke des Zusammengiefsens an bis zum Eintritt d
Blaufärbung verstrich. Die folgende Tabelle enthält die g
wonnenen Resultate (mit Ausnahme für Borsäure), welche a
Chlorwasserstoffsäure = 1 bezogen sind, da es sich herausstell

1) Chem. Centr. 1888, 1456 (Ausz.). — 2) JB. f. 1885, 23 f.; f. 1886,
bis 32; f. 1887, 32 bis 37.

dafs diese die Reaction zwischen Jodsäure und Schwefligsäure am lebhaftesten befördert; die Reactionsdauer ist, wie früher, mit *t* bezeichnet.

Angewendete Substanz	Berechnete Werthe für *t*	Aequivalentverhältnifs, bezogen auf H Cl	Berechnete Affinitäten
Chlorwasserstoffsäure . .	1,383	1	1,000
Salpetersäure	1,610	1	0,828
Trichloressigsäure . . .	1,768	1	0,754
Schwefelsäure	2,307	1	0,579
Dichloressigsäure. . . .	1,6761	8/3	0,298
Monochloressigsäure . .	3,7759	5	0,0708
Essigsäure	3,90136	90	0,00379
Buttersäure	5,1650	89	0,00290
Isobuttersäure	5,4071	89	0,00277
Citronensäure	2,8414	25	0,0187
Oxalsäure	2,088	4	0,160
Phosphorsäure	1,8899	8,0702	0,081
Ameisensäure	2,5547	34	0,0153
Weinsäure	2,6186	18	0,0283

H. de Vries[1]) hat in Fortsetzung Seiner[2]) *Diffusionsversuche* den *isotonischen Coëfficienten* des *Glycerins* untersucht, ebenfalls, wie früher, ausgehend vom pflanzenphysiologischen Gesichtspunkte, da das Glycerin für die Pflanzen theils als Nahrungsmittel, theils als plasmolytisches Reagens bekannt ist. Aehnlich nämlich wie Böhm[3]) den Zucker als directen Pflanzennährstoff erkannte, so hat A. Meyer[4]) die gleiche Function für andere Kohlenhydrate ebensowohl wie für das Glycerin nachgewiesen; letzteres constatirte Er (Meyer) hauptsächlich an einer Composite, der Cacalia suaveolens. Ueber die plasmolytische[5]) Function des

[1]) Arch. néerland. 22, 384; Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 36 (Ausz.); Chem. Centr. 1888, 442 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1884, 115 ff., 141 f. — [3]) JB. f. 1883, 1390. — [4]) Bot. Zeitg. 1883. Nr. 3 (in den JB. nicht übergegangen). — [5]) JB. f. 1884, 116.

Glycerins berichtete seinerzeit Klebs[1]), welcher die Zellen von Zygnema damit plasmolysirte und dabei fand, dafs seine Wirkung anfangs ziemlich stark sei, dann aber mehr und mehr abnahm; eine Erscheinung, welche ansagte, dafs das Glycerin durch das Protoplasma hindurch in den Zellsaft eingedrungen sei. Letztere Untersuchungen wurden von de Vries an der Spirogyra nitida wiederholt und bestätigt gefunden. Andere Pflanzen liefsen sogar das Glycerin ziemlich rasch durch das Protoplasma hindurch, z. B. die gefäfsreichen; woraus geschlossen werden kann (in Anbetracht dessen, dafs die, eine bestimmte chemische Verbindung producirenden Pflanzen, wie der Mannit bei den Oleaceen, diese gleiche Verbindung auch zu absorbiren resp. als feste Masse abzuscheiden vermögen), dafs das Glycerin im *Pflanzen*reiche ziemlich verbreitet sei und vielleicht eine bestimmte assimilirende Function besitze. — Zu Seinen Versuchen über die Bestimmung der *isotonischen Coëfficienten* benutzte Er die rothen Schuppen von Begonia manicata, welche deren Blattstiel in unmittelbarer Nähe des Blattrandes umgeben. Neben Glycerin wurde auch noch *Kaliumnitrat* vergleichsweise verwendet und im Uebrigen für jeden Versuch ein neues Blatt. Die Concentrationen waren 0,12; 0,13; 0,14; 0,15; 0,16 und 0,17 Gramm-Molekül pro Liter für Salpeter, sowie 0,20; 0,22; 0,24; 0,26; 0,28 und 0,30 dito für Glycerin. Von jeder Lösung wurden 10 ccm verwendet, und zwar innerhalb einer Versuchsdauer von zwei bis fünf Stunden. Im Uebrigen geschah, wie früher[2]) schon angegeben, die Untersuchung der isotonischen Concentration durch das Mikroskop. — In der folgenden Tabelle bezeichnet *CJ* die Concentration, welche der Erfahrung gemäfs dem Zellsaft isotonisch ist; *n* ist irgend eine, der Plasmolyse unterworfene Zelle, *hp* ungefähr die Hälfte der sämmtlichen und *p* sind sämmtliche derart behandelte Zellen; endlich ist noch das Verhältnifs von den jeweiligen zwei Gröfsen *CJ* angegeben:

---

[1]) Deutsch. bot. Ges. Ber. 5, 187 (in den JB. f. 1887 nicht übergegangen). — [2]) JB. f. 1884, 115 ff., 144 f.

	Glycerin					Kaliumnitrat					
	0,20	0,22	0,24	0,26	*CJ*	0,13	0,14	0,15	0,16	*CJ*	Verhältnifs
I	*n*	*hp*	*p*	*p*	0,22	*n*	*p*	*p*		0,135	0,614
II		*n*	*p*	*p*	0,23	*n*	*hp*	*p*		0,14	0,608
III		*n*	*n*	*p*	0,25	*n*	*hp*	*p*		0,14	0,560
IV		*n*	*hp*	*p*	0,24	*n*	*hp*	*p*		0,14	0,583
V		*n*	*hp*	*p*	0,24		*n*	*hp*	*p*	0,15	0,625
VI		*n*	*n*	*p*	0,25	*n*	*hp*	*p*		0,14	0,560

Im Mittel ist demzufolge für das Glycerin der isotonische Coëfficient = 1,78, sowie das Verhältnifs der beiden isotonischen Concentrationen = 0,592. Es reiht sich demzufolge das Glycerin den früher [1]) untersuchten Körpern der „ersten“ Gruppe (Zucker, Invertzucker, Aepfel-, Citronen- und Weinsäure) bezüglich seiner isotonischen Eigenschaften an.

W. Ostwald [2]) führte auf Grund der Untersuchungen von van't Hoff [3]), Planck [4]) und Arrhenius [5]) über verdünnte *Lösungen*, resp. ihre Analogie mit Gasen, folgende Verallgemeinerungen für eine *Theorie* der *Lösung* aus. Besteht wirklich allgemein eine Analogie zwischen *Gasen* und verdünnten Lösungen, so müssen die für jene gültigen *Dissociations*gesetze auch für Lösungen zulässig sein. Für den einfachsten Fall, dafs eine Molekel in zwei neue zerfalle, geben die Gasgesetze die Formel: $R\ log.\ [p/(p_1 p_2)] = \varrho/T + Const$ [6]), in welcher R = dem Product aus Druck und Volumen bei 0°, getheilt durch 273, also = $(p_0 v_0)/273$, ferner p, p_1 und p_2 die anderen betreffenden Drucke und ϱ/T die Entropieänderung bedeutet. Dieser Ausdruck nimmt für den Fall, dafs keines der Zersetzungsproducte im Ueberschufs vorhanden ist, sowie für constante Temperatur die Form an: $p/p_1^2 = Const$, wenn p gleich dem Druck des unzersetzten, p_1 gleich dem des zersetzten Antheils ist. Kann man nun den Druck in

[1]) JB. f. 1884, 116. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 36. — [3]) JB. f. 1887, 189. — [4]) Daselbst, S. 123. — [5]) Daselbst, S. 265. — [6]) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, S. 723.

einer Lösung, den Arbeiten obiger Forscher gemäfs, proportional den vorhandenen Mengen (u und u_1) der Stoffe, sowie umgekehrt proportional dem Volumen setzen, so wird die obige Gleichung (da $p:p_1 = u/v:u_1/v$) zu $u/u_1^2 . v = Const.$ Die Mengen u und u_1 aber lassen sich nach Arrhenius (l. c.) aus dem betreffenden elektrischen *Leitungsvermögen* berechnen. Nennt man nämlich μ_v die molekulare Leitfähigkeit eines Elektrolyten beim Volumen v, sowie μ_∞ den Grenzwerth dieser Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, so ist $u:u_1 = \mu_\infty - \mu_v:\mu_v$, da die Leitfähigkeit μ_v proportional der dissociirten Menge des Elektrolyten u_1 ist. Hieraus folgt nun aber als für alle *binären Elektrolyte* gültiges *Verdünnungsgesetz*: $[(\mu_\infty - \mu_v)/\mu_v^2] . v = Const$, welche Gesetzmäfsigkeit von Ihm (Ostwald) in zahlreichen einzelnen Fällen bis jetzt constatirt wurde.

S. Arrhenius[1]) theilte im Anschlufs an obige Untersuchungen Ostwald's die Grundzüge einer Theorie der sogenannten „*isohydrischen*" *Lösungen*[2]) mit, deren *Leitungsvermögen* Er nach der obigen Ostwald'schen Formel bestimmte. Isohydrisch sind nach Ihm solche Lösungen, deren Leitungsvermögen (d. h. *elektrolytische Dissociation*) nicht geändert wird, wenn man sie vermischt. Es läfst sich mithin aus der Kenntnifs des Leitungswerthes der isohydrischen Lösungen derjenige der Mischungen von Säurelösungen berechnen. Es wurde zu dem Ende untersucht, welchen Bedingungen zwei isohydrische Lösungen unterworfen sein müssen, damit jeder gelöste Elektrolyt theilweise in Ionen dissociirt sei. Ohne hier auf die Entwickelung der im Original gegebenen Gleichungen näher eingehen zu können, sei hier zunächst bemerkt, dafs dieselbe zu dem Ergebnifs führte, dafs $(m\alpha + n\beta)/(V_a + V_b) = m\alpha/V_a$, sowie nicht minder $= n\beta/V_b$ war, mithin $m\alpha/V_a = n\beta/V_b$, wenn $m\alpha/V_a$, sowie $n\beta/V_b$ die Concentration der betreffenden Ionen vorstellt; a, α und V_a, sowie b, β und V_b sind im Uebrigen unabhängige Constanten, α bezeichnet den dissociirten, a den nicht dissociirten Theil der Mischung.

---

1) Zeitschr. phys. Chem. 2, 284 bis 295. — 2) Arrhenius, JB. f. 1887, 307 ff.

Es wird also durch dieses Ergebnifs dargethan, dafs, wenn die elektrolytische Dissociation der einen Säurelösung durch die Mischung beider Lösungen nicht geändert wird, dies auch für die Dissociation der anderen Lösung zutrifft; aufserdem läfst sich, da die Dissociation als eine Function der Verdünnung [1]) betrachtet werden kann, dadurch folgende empirisch gefundene Gesetzmäfsigkeit zum Ausdruck bringen: Wenn zwei *Säuren* im gleichen Lösungsmittel aufgelöst sind, so kann man das *Leitungsvermögen* dieser Mischung in der Weise berechnen, dafs man annimmt, die Säuren theilen das Wasser in zwei Theile, wovon der eine Theil nur auf die eine, der andere nur auf die andere Säure wirkt. Die Gleichung $m\alpha / V_a = n\beta / V_b$ sagt nun ferner aus, dafs zwei Säurelösungen isohydrisch sind, wenn sie in der Volumeinheit eine gleiche Menge dissociirten Wasserstoff enthalten. Dieser letztere läfst sich aber mittelst der von Ostwald [2]) gemachten Angaben für das Leitungsvermögen von Säuren, sowie der von Ihm (Arrhenius) [3]) über Dissociation gegebenen Sätze berechnen; diese Berechnung ist in folgender Tabelle enthalten. Das übrigens im JB. f. 1887, 310 nicht angegebene maximale, molekulare Leitungsvermögen folgender Säuren beträgt: für *Chlorwasserstoffsäure* .... 402 $\times$ 10^{-7}, für *Oxalsäure* .... 398 $\times$ 10^{-7}, für *Weinsäure* .... 393,4 $\times$ 10^{-7}, für *Ameisensäure* .... 381 $\times$ 10^{-7} und für *Essigsäure* .... 367 $\times$ 10^{-7}.

Chlorwasserstoff	Oxalsäure	Weinsäure	Ameisensäure	Essigsäure	Mittel
151,5	152,6	—	—	—	152,1
42,3	35,1	—	—	—	38,7
22,03	21,37	19,07	—	—	20,82
4,48	4,09	4,17	4,42	3,96	4,18
1,33	1,24	1,25	1,44	1,33	1,32
0,379	0,397	0,381	—	0,402	0,390

[1]) Gemäfs den in der früheren Abhandlung (JB. f. 1887, 307 ff.) erörterten Sätzen. — [2]) JB. f. 1887, 310. — [3]) Daselbst, S. 265.

Die in der gleichen Horizontalreihe stehenden Lösungen sin einander isohydrisch und die dort verzeichneten Werthe den entsprechend nahezu gleich. Sind übrigens zwei Säurelösunge mit einer dritten isohydrisch, so sind sie es auch, wie aus Obigen hervorgeht, unter einander, und ferner lehrt die Erfahrung, sowi die letzte der obigen Gleichungen, dafs zwei Lösungen isohydrisch sind, wenn ihre Concentration eine gegebene ist, sie zeigt mithin die Unabhängigkeit der Isohydrie von den Mengenverhältnissen der Lösungen in der Mischung. — Derselbe führte ferner die abschwächende Einwirkung von Salzen auf die *Reactions-geschwindigkeit* schwacher *Basen* (*Ammoniak*), z. B. bei dem Verseifungsvorgange mit Estern, zurück auf die Verminderung des *Leitungsvermögens* dieser Basen durch jene Salze (Ammonium-salze). Ist dies der Fall, so läfst sich auch mit Hülfe der entwickelten Hypothese jene Einwirkung berechnen, welche Berech nung an einem Beispiele im Original gegeben ist. Allgemei kann man sagen, dafs die specifische Reactionsgeschwindigkeit (k dem Leitungsvermögen der einwirkenden Substanzen proportiona ist, welche Thatsache in Rücksicht auf die in Rede stehend Hypothese folgendermafsen zu formuliren ist. Bei einem chemi schen Vorgange, wo eine Basis oder Säure auf einen neutrale Körper (Aethylacetat) einwirkt, ist ceteris paribus die Reaction geschwindigkrit proportional der in jenen vorhandenen Menge von Hydroxyl oder auch Wasserstoff als *Ion*. Hiernach wäre mithin *Basen* oder *Säuren* Elektrolyte, welche durch den Geha ihrer Lösungen an OH resp. auch H allein als Ion charakter sirt sind. Da nun die Gröfse k für Kalilauge, die in 40 Liter 1 g-Molekül KOH enthält, bekannt ist ($k = 6{,}41$ bei 25°), s kann man daraus die specifische Reactionsgeschwindigkeit vo *Ammoniak* bei Gegenwart von *Ammoniumsalzen* (Chlorammoniun mittelst der nach folgender Formel gefundenen λ-Werthe (bei 25 berechnen: $40 \times 2150 - 40\lambda = 25\lambda\,(\lambda + 1{,}762\,n.\mu)$, welc Formel die Gleichgewichtsbedingung für die bei der Einwirkur von Ammoniumsalzen auf Ammoniak stattfindende Reaction vo stellt. In dieser Gleichung bedeutet λ das Leitungsvermöge n die Anzahl der Gramm-Moleküle von Chlorammonium in 40 Liter

ie molekulare Leitfähigkeit des Chlorammoniums, während sonstigen Zahlen die aus Kohlrausch's[1]) Messungen sich benden relativen Werthe der Leitfähigkeit von Ammoniak nüber Chlorammonium bedeuten. In folgender Tabelle sind derart erhaltenen Werthe von k eingetragen und zwar nebst jenigen (k_1), welche aus nachstehender empirischer Gleichung mithin den Beobachtungen entspricht) abgeleitet wurden:

$$k_1 = \frac{39{,}02 \times 10^{-5}}{1 + 3{,}103\,S - 0{,}07133\,S^2} \cdot 400.$$

tzterer ist S gleich der Salzmenge, ausgedrückt in $^1/_{400}$-Grammvalent pro Liter, während die sonstigen Constanten diejenigen früher[2]) gegebenen Gleichung (für k) sind. Die Tabelle entaußerdem die Werthe von λ und n. Die Werthe von k k_1 müssen, falls die Theorie sich als richtig erweist, gleich sein.

-normales ($NH_3 + CH_3COOC_2H_5$) + $n/_{40}$-normales Chlorammon.

n	λ	$10^3 k$	$10^3 k_1$
0	57,8	177,0	156,1
0,05	26,0	79,8	61,6
0,1	15,3	46,9	38,7
0,2	8,22	25,2	22,6
0,3	5,57	17,1	16,2
0,4	4,24	13,0	12,7
0,5	3,42	10,5	10,6
0,6	2,87	8,8	9,2
0,7	2,54	7,8	8,1
0,8	2,19	6,7	7,3
0,9	1,95	6,0	6,7
1,0	1,76	5,4	6,2
2,0	0,91	2,8	3,3

[1]) Vgl. die JB. f. 1885, 271 ff. ausgezogene Abhandlung. — [2]) Arrhenius, JB. f. 1887, 20 f.

Aus vorstehenden Zahlen ergiebt sich, dafs freilich die ersteren Werthe von k mit denjenigen von k_1 nicht gut harmoniren, daß indefs später, von $n = 0,3$ an, die Uebereinstimmung eine bessere ist, mitunter auch eine recht gute. — Da im Uebrigen bei grofsen Verdünnungen (wie hier in Anwendung gebracht) die verschiedenen Ammoniumsalze so gut wie völlig in ihre Ionen ($NH_4 + x$) gespalten werden, so ist die Menge der Ionen NH_4, welche auf die molekulare Leitungsfähigkeit $= \lambda$ des Ammoniaks einwirkt, nahezu unabhängig von der Natur des Salzes, vorausgesetzt, dafs äquivalente Mengen von den verschiedenen Ammonsalzen verwendet wurden. Es wird also auch λ in der entsprechenden obigen Gleichung und mithin die *Reactionsgeschwindigkeit* k bei kleinen Zusätzen von Neutralsalz unabhängig von der Natur dieses letzteren sein. Dieses Resultat geht auch aus den Versuchen hervor, welche von Ihm [1]) bereits angestellt wurden. Sind andererseits die Verdünnungen nicht so erheblich, so treten allerdings Verschiedenheiten in den Wirkungen der Salze auf, und zwar wirken in diesem Falle diejenigen dann am stärksten, welche am meisten dissociirt sind. Da dies für die Alkalisalze der einbasischen Säuren gegenüber denjenigen der zweibasischen (welche letzteren die beständigeren sind) zutrifft, so werden, wie auch experimentell gefunden [2]), z. B. Sulfat und Oxalat des Ammoniaks gegenüber dessen Acetat eine kleinere erniedrigende Einwirkung besitzen. Setzt man ferner zu den reagirenden Körpern (z. B. nach obiger Tabelle Ammoniak und Essigsäure-Aethyläther) einen solchen hinzu, der nicht in merklicher Menge dissociirt ist (einen Nichtleiter), so wird die Dissociation (ebenfalls $= \lambda$, nach der Hypothese) des Ammoniaks dadurch nicht geändert werden, folglich ebensowenig seine Reactionsgeschwindigkeit. Dies wurde bereits früher [3]) dadurch constatirt, dafs kleine Mengen von Methylalkohol keinen Einflufs auf die Reaction von Essigsäure-Aethyläther mit Ammoniak ausüben. Zieht man endlich in Betracht, dafs das Leitungsvermögen von starken Basen

---

[1]) JB. f. 1887, 20 f. — [2]) Daselbst, S. 22. — [3]) Siehe das Original der JB. f. 1887, 20 ausgezogenen Abhandlung.

ıli-, Natron-, Barythydrat) sehr wenig geändert wird, wenn die ncentration von $^1/_{40}$ auf $^1/_{20}$ steigt[1]), so würde ein Zusatz einer nivalenten Menge Neutralsalz eine so geringe Aenderung ihres itungsvermögens hervorrufen, dafs sie kaum zu messen wäre.

Am Schlusse Seiner Abhandlung betonte dann Arrhenius ch besonders, dafs die Eigenschaften der *verdünnten Lösungen* gesichts Seiner und der einschlägigen, genannten Unterchungen aus wesentlich zwei Principien sich ableiten lassen: Uebereinstimmung zwischen dem verdünnten Zustande der aterie in Form von Gas oder Lösung (van't Hoff[2]) und 2) dem incip der elektrolytischen Dissociation (Arrhenius l. c.).

T. Sterry Hunt[3]) erinnerte gegenüber Mendelejeff[4]), ılcher *Lösungen* allgemein als atomistische Verbindungen der beeffenden Körper mit den elementaren Bestandtheilen des Wassers finirt, dafs Er (Hunt) bereits im Jahre 1855[5]) solche Ansichten äufsert habe. Auch in Seinem Werke (New Basis for chemistry) ien diese Anschauungen niedergelegt u. s. w. Schliefslich führte r auch mehrere (bekannte) Beispiele der Existenz bestimmter ydrate in Lösung an (z. B. Natriumsulfat mit 10 resp. 7 Mol. 'asser), welche Seine resp. Mendelejeff's Theorien erhärten.

Bezüglich der von W. Durham[6]) gegebenen Theorie der *ösung* ist zwischen Diesem[7]) und Sp. U. Pickering[8]) eine ontroverse geführt worden, worauf indefs hier nicht näher eingangen werden kann.

In einer zur „Kinetik der in *Lösung* befindlichen Körper" betelten Abhandlung von W. Nernst[9]) wird zunächst eine Theorie ır *Diffusion* entwickelt, und zwar auf Grund der van't Hoff'hen[10]) Vorstellungen über die Analogie zwischen der Natur von ösungen und Gasen. Da die freie Diffusion bei Lösungen gegenber derjenigen bei Gasen sich mit aufserordentlich gröfserer angsamkeit vollzieht, so mufste vor Allem in Rechnung gezogen

---

[1]) Ostwald, in der JB. f. 1886, 267 angeführten Arbeit. — [2]) JB. f. 87, 189. — [3]) Chem. News 58, 151. — [4]) JB. f. 1887, 167. — [5]) JB. f. 55, 268. — [6]) JB. f. 1887, 124. — [7]) Chem. News 57, 179 (Corresp.), 9 (Corresp.). — [8]) Daselbst, S. 220 (Corresp.). — [9]) Zeitschr. phys. ıem. 2, 613 bis 637. — [10]) JB. f. 1887, 189.

werden, dafs der Reibungswiderstand, der dem Zusammenflufs d[illegible] Moleküle in Lösung entgegentritt, ein sehr viel bedeutender sei, a[illegible] die letzteren in Gasform vorfinden. Da die gegebenen theoretisch-mathematischen Entwickelungen im Rahmen dieses Berichts nicht gebracht werden können, so seien hier kurz die Schlufsgleichungen angegeben, welche die betreffenden Vorgänge charakterisiren. Für die Diffusion von *Nichtelektrolyten* ergab sich der Diffusionscoëfficient (k) zu $k = (p_0/K)\,8{,}64 \times 10^4$, wenn p_0 den Druck in einem Raume bedeutet, welcher im Cubikcentimeter 2 g Wasserstoff oder 32 g Sauerstoff enthält; sowie K die Kraft, welche auf ein in Lösung befindliches Gramm-Molekül wirken mufs, damit dasselbe sich mit der Geschwindigkeit 1 cm/Sec. bewege. Unter der Annahme, dafs das Boyle'sche (Mariotte'sche) Gesetz bei solchen Dichten noch zulässig wäre, ergiebt sich p_0 nach den Zahlen Regnault's bei 0° zu 22380 resp. 22320 atm. Nimmt man hieraus den Mittelwerth, so wird für jede Temperatur $p_0 = 22350 \times 1{,}033\,(1 + 0{,}00367\,t)$, demnach $= 23080\,(1 + 0{,}00367\,t)$ kg-Gew./cm² und entsprechend die Kraft $K = 1/k\,.\,1{,}99 \times 10^9\,(1 + 0{,}00367\,t)$ kg Gewicht. — Für die Diffusion von *Elektrolyten* dagegen ergab sich: $k = 1{,}121 \times 10^{-4}\,.\,8{,}64\,.\,10^4\,p_0\,[2uv/(u+v)] = [uv/(u+v)]\,.\,0{,}04768 \times 10^7$ [cm² Tag⁻¹]; worin u und v die resp. Geschwindigkeiten von Kation und Anion (welche durch die gleichen Kräfte ertheilt werden) darstellen, sowie p_0 zwar die obige Bedeutung hat, jedoch umgerechnet für 18°. — Für die Aenderung des Diffusionscoëfficienten mit der Temperatur zeigte sich Folgendes. Bezeichnet man mit u_0 resp. v_0 die betreffenden Ionengeschwindigkeiten bei 0°, mit α_u resp. α_v deren Temperaturcoëfficienten, so ergiebt sich für eine sehr verdünnte Salzlösung von *salpetersaurem Silber*, dafs bei diesem die Hittorf'sche Ueberführungszahl n sehr wenig mit der Temperatur variirt und dafs daher für enge Temperaturgrenzen bei diesem Salze gesetzt werden kann: $\alpha_u = \alpha_v = \alpha$. Für die Temperaturcoëfficienten der Geschwindigkeiten der übrigen Ionen fand sich, dafs dieselben bei folgenden Metallen resp. Radicalen folgende Werthe bei 18° betrugen: für K, Na, Li, NH_4, Cl, J, NO_3, CH_3–COO nahezu gleich, im Mittel = 0,022; für OH = 0,018; für H = 0,015.

In Ansehung der obigen Gleichung für k, worin p_0 als ein von der Temperatur abhängiges Glied vorkommt, mufs noch bemerkt werden, dafs der hierfür geltende Temperaturcoëfficient für 0° bis 1° bekanntlich 0,00367 beträgt. Führt man aber die Temperatur $t' = 18°$ ein, von wann an der Coëfficient Gültigkeit besitzt, so erhält dieser den Werth 0,0034. Der Temperaturcoëfficient der Diffusionsconstanten nimmt dadurch folgende Form an, in welcher dann natürlich von 18° an zu zählen ist: $\frac{(1 + \alpha_v t')(1 + \alpha_u t')}{(1 + \alpha t')}$. $+ 0{,}0034\, t$). Für *Salze* wird nunmehr mit hinreichender Genauigkeit: $k_t = k_{18} [1 + 0{,}026 (t - 18)]$, sowie für die *Säuren* und *Basen*: $k_t = k_{18} [1 + 0{,}024 (t - 18)]$, welche Gleichungen mit denen von de Heen [1]) (für 60°) aufgestellten, wenn sie für $= 18°$ umgerechnet wurden, eine recht gute Uebereinstimmung zeigten. Der absolute Diffusionscoëfficient bei 18° würde mithin durch die oben gegebene Gleichung: $k = [uv/(u + v)] . 0{,}04768 \times 10^7$ zum Ausdruck kommen. Die hiernach im Original verzeichneten theoretischen Diffusionscoëfficienten für mehrere Säuren und anorganische Salze, sowie auch einige organische Salze zeigten mit den bereits von anderen Forschern [2]) hierfür gefundenen Daten eine gute Uebereinstimmung. — Die an Obiges sich anschliefsenden Versuche der Diffusion von *Salzgemischen* [3]) haben kein bestimmtes kinetisches Resultat nicht ergeben. Sodann machte Er noch darauf aufmerksam, dafs bei der Diffusion von *Elektrolyten* Kräfte elektrischen Ursprungs, welche ihre Entstehung elektrostatischen Ladungen längs des Diffusionscylinders verdanken und die nach dem Coulomb'schen Gesetze wirken, eine wesentliche Rolle spielen.

Derselbe [4]) hat in Gemeinschaft mit M. Loeb eine Fortsetzung obiger Arbeit geliefert und sich darin speciell mit den *Ueberführungszahlen* [5]) und dem *Leitvermögen* von *Silbersalzen*

---

[1]) JB. f. 1884, 145 f. — [2]) Siehe Schuhmeister, JB. f. 1880, 68 f.; Wroblewski, JB. f. 1881, 73 ff.; Scheffer, JB. f. 1882, 88 ff.; f. 1883, 6 f.; de Heen, JB. f. 1884, 145 f. — [3]) Vgl. Marignac, JB. f. 1871, ff. — [4]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 918 bis 963. — [5]) Hittorf, JB. f. 53, 279; f. 1856, 234 ff.; f. 1858, 27; f. 1859, 39.

befaſst. Sie prüften hauptsächlich die Ansichten von Kohlrausch[1]) über das Leitungsvermögen von Metallsalzen in verdünnten *Lösungen*, und zwar an der Hand der Arbeiten von Arrhenius[2]) über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe, resp. des von Diesem eingeführten „Activitätscoëfficienten", wonach die Elektricitätsleitung nur von den „activen" Molekülen übernommen wird und jener Coëfficient das Verhältniſs der leitenden zu den insgesammt vorhandenen Molekülen vorstellt. Der zur Bestimmung der Ueberführungszahl dienende *Apparat* ist im Original eingehend beschrieben, sowie durch Zeichnung erläutert; zur Bestimmung des überführten Silbers diente Titration mit Rhodanammonium ($^1/_{100}$-normal), während das gleichzeitig ausgeschiedene Silber nicht durch ein Silbervoltameter, sondern (der sehr geringen Menge wegen) durch Messung der Elektricitätsmenge bestimmt wurde, welche während der Elektrolyse den Apparat durchfloſs; welches mit Hülfe der Einschaltung eines Rheostaten geschah, an dessen Enden sich ein Nebenkreis anschloſs, welcher ein Galvanometer mit directer Ablesung sowie ein Clark-Element enthielt. Diese Messung wurde alle zehn Minuten durchgeführt. Es ergab sich nun, daſs, wenn Widerstandskasten und Element eine Temperatur von 18° besaſsen, die ausgeschiedene Silbermenge f sich aus der Formel $f = 96{,}29 \,.\, z/w$ berechnen lieſs, wenn z die Zeitdauer der Elektrolyse in Minuten und w den berechneten Widerstand vorstellt, der, wenn während dieser Zeit die gleiche Elektricitätsmenge im constanten Strome den Apparat durchflossen hätte, hätte eingeschaltet werden müssen, um das Galvanometer stromlos zu machen. War die Temperatur von Element und Kasten eine andere als 18°, also $= t$, so muſste obige Zahl mit $1 - 0{,}0012\ (t - 18)$ multiplicirt werden (der Coëfficient 0,0012 setzt sich aus dem des Elements $= -0{,}0008$ und dem des Kastens $= +0{,}0004$ zusammen). Als Stromquelle dienten 38 Leclanché-Elemente, deren elektromotorische Kraft zusammen etwa 40 Volt. betrug und welche einen inneren Widerstand

---

[1]) JB. f. 1879, 137 ff.; f. 1885, 271 f. — [2]) JB. f. 1887, 265 f.; siehe auch daselbst, S. 152 ff.

on etwa 120 Ohm besafsen. Zur Untersuchung kamen *Silbernitrat*, ferner die *Silbersalze* der *Chlorsäure*, *Ueberchlorsäure*, *Aetherschwefelsäure*, *Naphtalin-*, *Benzol-*, *Pseudocumolsulfosäure* sowie der *Essigsäure*, welche letztere aus den freien Säuren mittelst Silberxyd gewonnen wurden; sodann *dithionsaures Silber* (aus Baryumithionat mit Silbersulfat) und *Kieselfluorsilber*, letzteres aus ieselfluorwasserstoff bereitet, mittelst Eintragen von soviel Silberxyd, als es aufzulösen vermochte, danach Zusatz von Barytwasser i kleinen Ueberschufs. — Bei der Ausführung der Versuche ellte es sich der Brauchbarkeit derselben gemäfs heraus, dafs, enn nach Beendigung der Elektrolyse (von Silbernitrat) die sammte Lösung in vier Schichten getheilt wurde, die zwei mittren Schichten einen unveränderten Gehalt an Silber zeigten; rner erwies sich die Gesammtmenge des gefundenen mit der der Lösung von vornherein vorhandenen Menge Silbers so gut s identisch. Als erstes Resultat ergab sich nun, dafs, wie schon ittorf (l. c.) bei Silbernitrat fand, die *Ueberführungszahl* n in m Falle vom Gehalte der untersuchten Silbersalze unabhängig t, in welchem der *Molekulargehalt* ihrer Lösung (Grammäquilente pro Liter) unter 0,3 resp. genauer 0,025 bis 0,01 beträgt. as ferner die Gesetzmäfsigkeit von Kohlrausch (l. c.) beifft, so ergab sich Folgendes. Nach Diesem ist das Leitungsrmögen λ gleich der Summe der Beweglichkeiten des Anions v nd des Kations u; die Ueberführungszahl eines Ions ist das erhältnifs der Beweglichkeit desselben zu der Summe der Beeglichkeiten beider Ionen. Stellt mithin n die Ueberführungshl des Anions und somit $1 - n$ diejenige für das Kation vor, hat man: $\lambda = u + v$; $n = v/(u + v)$ und $1 - n = u/(u + v)$. s stellte sich nun demgemäfs heraus, dafs die sogenannte molelare Beweglichkeit des *Silberions*, nämlich das Product aus m Grenzwerth des Leitungsvermögens, multiplicirt mit der eberführungszahl des Kations ($= 1 - n$), bei den verschieden Silbersalzen als constant oder doch nahezu constant betrach; werden kann, nämlich im Mittel zu $\lambda.(1 - n) = 591 \times 10^{-8}$ i 25°. Folgende Tabelle, welche neben der Geschwindigkeit des berions die *Ionengeschwindigkeiten* der betreffenden Säureradi-

cale enthält, zeigt ferner die Abhängigkeit dieser Geschwin keiten von der *Temperatur*. Unter I sind die Ionengeschwin keiten bei 25°, unter II dieselben Gröfsen bei 0°, unter III end die Temperaturcoëfficienten α zwischen 25 und 0° gegeben, l tere berechnet nach der Formel $v = v_{25}[1 + \alpha(t - 25)]$.

	$O_3SC_9H_{11}$	$O_3SC_6H_5$	$O_2C_2H_3$	$O_4SC_2H_5$	$O_3SC_{10}H_7$	ClO_3	Ag	ClO_4	NO
I	248	318	361	368	369	587	591	621	640
II	118	156	183	—	180	322	316	347	364
III	210	203	197	—	198	181	186	177	175

Es lehrt also diese Tabelle, dafs mit zunehmender Beweglich der Ionen der Temperaturcoëfficient abnimmt. Die unter I geführten berechneten Geschwindigkeiten sind sodann in n stehender Tabelle mit den beobachteten Zahlen verglichen, wel Vergleich sehr geringe Differenzen ergab.

Salze	λ beob.	λ berech.	Differenz	n beob.	n berech.	Diffe
$AgO_3SC_9H_{11}$.	842	839	−3	0,293	0,295	+0
$AgO_3SC_6H_5$.	913	909	−4	0,347	0,350	+0
$AgO_2C_2H_3$ . .	956	952	−4	0,376	0,379	+0
$AgO_4SC_2H_5$.	956	959	+3	0,385	0,384	−0
$AgO_3SC_{10}H_7$.	958	960	+2	0,386	0,384	−0
$AgClO_3$ . . .	1172	1178	+6	0,501	0,499	−0
$AgClO_4$ . . .	1208	1212	+4	0,514	0,512	−0
$AgNO_3$ . . .	1242	1240	−2	0,523	0,524	+0

Für die einwerthigen Ionen OH und H fanden sich aufserd die Geschwindigkeiten (I) gleich 187 (OH) resp. 350 (H), b Gröfsen multiplicirt mit 10^{-8}, sowie die Temperaturcoëfficie (III) OH $= 159 \times 10^{-4}$ resp. H $= 137 \times 10^{-4}$.

R. Reyher[1]) hat nach dem Vorgange von Arrhenius[2]), owie nach dessen Methode resp. mittelst dessen Apparat die nere *Reibung* (η) wässeriger *Lösungen* sowohl für eine Reihe n anorganischen als organischen Verbindungen untersucht. ır Bestimmung der Ausflufs- resp. Durchflufszeit diente ein ronoskop; allgemein fand sich durch die Beobachtung an folnden Stoffen das Ergebnifs von Arrhenius (l. c.) bestätigt, nach η bei Nichtelektrolyten dargestellt werden kann durch Exponentialformel $\eta_x = A^x$, wenn x die Menge des gelösten irpers in Grammäquivalenten pro Liter bedeutet, und zwar in - bis $^1/_8$-Normallösung, d. h. $x = {}^1/_1$ bis $^1/_8$ gesetzt. Die Körper ren: *Ameisensäure*, *Buttersäure*, *Isobuttersäure*, *Milchsäure*; ner *Chlorwasserstoff-*, *Bromwasserstoffsäure*, *Chlorsäure*, *Salersäure*, *Orthophosphorsäure*, *Arsensäure*; sowie folgende Salze: sigsaures *Natrium*, *buttersaures Natrium*, *milchsaures Natrium*, *lornatrium*, *Bromnatrium*, *chlorsaures Natrium* und *orthophosorsaures Natrium*. Die sämmtlichen übrigen von Ihm unterchten Verbindungen zeigten in $^1/_2$- bis $^1/_8$-Normallösung eine te Uebereinstimmung mit obiger Forderung. Folgende Tabelle thält sämmtliche untersuchte Lösungen, nur mit Ausnahme jenigen von *Isovaleriansäure*, deren Normallösung nicht untercht wurde und welche gab: für $^1/_4$-normal $\eta = 1{,}0750$; sowie -normal $\eta = 1{,}0375$ (η ber. $= 1{,}0368$). Die Werthe unter η r. sind diejenigen nach der obigen Exponentialformel; dienigen unter A sind a) mit Zuhülfenahme der für die Normalsung beobachteten Reibungcoëfficienten, b) ohne Hülfe dieses erthes berechnet worden. η für Wasser wurde $= 1$ gesetzt:

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 744 bis 757. — [2]) JB. f. 1887, 152 ff.

Säuren					Salze				
	η	η ber.	Δ a)	Δ b)		η	η ber.	Δ a)	Δ b)
Ameisensäure	1,0312	—	1,0334	1,0358	Ameisens. Natrium . .	1,2069	1,1983	1,2021	1,1967
Essigsäure	1,1131	1,1228	1,1196	1,1270	Essigs. Natrium . . .	1,3915	—	1,3954	1,3998
Propionsäure	1,1968	1,2080	1,2032	1,2101	Propions. Natrium . .	1,5380	1,5257	1,5333	1,5280
Buttersäure	1,2803	—	1,2799	1,2794	Butters. Natrium . . .	1,6773	—	1,6739	1,6701
Isobuttersäure	1,2728	—	1,2767	1,2810	Isobutters. Natrium . .	1,6845	1,6891	1,6913	1,6992
Milchsäure	1,2499	—	1,2536	1,2612	Milchs. Natrium . . .	1,4988	—	1,4915	1,4931
					Isovalerians. Natrium .	—	1,7770	—	1,7870
					Isocaprons. Natrium .	—	1,8961	—	1,8895
					Benzoës. Natrium . . .	1,6498	1,6352	1,6425	1,6342
					Salicyls. Natrium . . .	1,5302	1,4960	1,5157	1,4992
					m-Nitrobenzoës. Natrium	1,7058	1,6525	1,6816	1,6544
Salzsäure	1,0671	—	1,0684	1,0699	Chlornatrium	1,0973	—	1,0979	1,0986
Bromwasserstoff . . .	1,0320	—	1,0347	1,0378	Bromnatrium	1,0639	—	1,0627	1,0612
Chlorsäure	1,0520	—	1,0526	1,0532	Chlors. Natrium . . .	1,0901	—	1,0896	1,0890
Salpetersäure	1,0266	—	1,0246	1,0223	Salpeters. Natrium . .	1,0655	1,0524	1,0593	1,0522
Ueberchlorsäure . . .	1,0118	1,0065	1,0141	1,0023	Ueberchlors. Natrium .	1,0462	1,0369	1,0411	1,0354
Orthophosphorsäure .	1,2871	—	1,2860	1,2848	Mononatriumphosphat .	1,4877	—	1,4820	1,4756
Orthoarsensäure . . .	1,2707	—	1,2707	1,2707	Mononatriumarseniat .	1,5108	1,4946	1,4801	1,4942

Bestimmte, allgemeine Folgerungen in Bezug auf stöchiometrische Regeln lassen sich aus den Werthen für A nicht ziehen, obschon sich ein allgemeines Wachsen dieser Gröfse mit wachsendem CH_2 sowohl bei den organischen Säuren als auch deren entsprechenden Natronsalzen constatiren läfst. Einer verlangsamten Zunahme der *inneren Reibung* entspricht ferner eine verlangsamte Abnahme des *Leitungsvermögens*. Den *Salzen*, die eine fast gleiche innere Reibung besitzen, kommen nicht minder fast gleiche Werthe für ihr Leitungsvermögen zu. Starke (anorganische) *Säuren* ferner, welche eine geringe innere Reibung aufweisen, sind im Gegentheil ausgezeichnete Elektricitätsleiter, während umgekehrt schwache (organische) Säuren (auch Phosphor- und Arsensäure) bei sehr bedeutender innerer Reibung schlechte Leiter sind. Beim Vergleich der Gröfse η für die Säuren mit derjenigen für die entsprechenden Natronsalze findet man, dafs durch Substitution von H durch Na ausnahmslos die Reibung vergröfsert wird. Während jedoch durch eine solche Substitution die innere Reibung der Fettsäuren, von Phosphor- und Arsensäure um einen verschieden grofsen, dabei aber bedeutenden Betrag steigt, wird diejenige der starken Mineralsäuren nur um einen geringen, aber constanten Betrag vergröfsert. Dies erklärte Er mit Hülfe der Dissociationshypothese (für Lösungen) von Arrhenius[1]), wonach sowohl die starken Säuren als die Salze sämmtlicher (starker und schwacher) Säuren in wässeriger Lösung fast vollständig in ihre freien Ionen dissociirt sind, während die schwachen Säuren derart so gut wie keine Dissociation erleiden. Hiernach würden also die freien Ionen bei den starken Säuren oder Salzen durch den Substitutionsvorgang nicht vermehrt, jedoch die Reibung dadurch vergröfsert, während umgekehrt bei den schwachen Säuren durch die Salzbildung sowohl eine Vermehrung der Ionen als auch eine Vergröfserung, und zwar eine bedeutende, der Reibung eintritt. — Beim Vergleich der Reibungscoëfficienten untereinander ergab sich endlich: a) dafs die innere Reibung vergröfsert wird: bei den Säuren durch Substitution von H durch

[1]) JB. f. 1887, 154 f.

CH_3 und OH, bei den Salzen durch Substitution von H durc
CH_3 und NO_2; ferner b) dafs diese Reibung verringert wird
bei den Salzen durch Substitution von H durch OH.

E. Klupathy[1]) bestimmte auf Grund der von Eötvös[2])
ausgearbeiteten Methode die *Oberflächenspannung* wässeriger *Salzlösungen*, und zwar, da es sich herausstellte, dafs an freier Luft
nur schwankende Werthe auftraten, untersuchte Er die Lösungen
in zugeschmolzenen Glaskugeln. Er erhielt derart kurz nach
dem Zusammenschütteln einen Minimalwerth der Oberflächenspannung, der allmählich ansteigt, um sich einem Maximum zu
nähern, welches letztere aber stets kleiner bleibt, als der Betrag
für die Oberflächenspannung des Wassers. Dies wird aus folgenden Beispielen für *Chlornatrium-*, *Chlorzink-* und Lösungen von
schwefelsaurem Zink ersehen (in der Tabelle bedeutet a^2 die
Oberflächenspannung):

Lösung	Dichte bei 20°	a^2 min.	a^2 maxim.
Chlornatrium-	1,050	9,90	14,00
	1,100	8,27	12,86
	1,150	6,58	11,60
	1,200	5,98	11,40
Zinksulfat-	1,153	10,80	13,10
Chlorzink-	1,210	9,58	13,20

Für *Wasser* ist $a^2 = 14{,}80$. Dieses Verhalten der Salzlösungen
rührt nach Ihm von einer zwischen denselben und ihrem gesättigten Dampf bestehenden Wasserschicht her und fand Er diesbezüglich bei einschlägigen Versuchen mit einer Chlornatriumlösung
dafs Druck und Temperaturverhältnisse, welche die Condensation
von Dampf auf der Oberfläche begünstigen, auch die Capillaritätsconstante vergröfsern. In einer luftleeren Kugel gehen nur
Verdampfung und Condensation so rasch vor sich, dafs schon
gleich nach dem Umschütteln das Maximum der Spannung wieder
erreicht ist. Wird in dem gleichen Gefäfse gleichzeitig eine
convexe und concave Oberfläche der Salzlösung erzeugt, so
condensirt sich auf dieser Wasserdampf unter Wachsen der Capil

[1]) Ann. Phys. Beibl. 12, 750. — [2]) JB. f. 1886, 81 f.

laritätsconstante, während auf jener die letztere durch Verdampfung abnimmt. Als richtiger Werth für die Oberflächenspannung (a^2) einer Salzlösung mufs der kleinste, unmittelbar nach dem Zusammenschütteln vorhandene, gelten.

J. H. Pollok[1]) hat nach folgender Formel die Contraction berechnet, welche das *Volumen* einer *Salzlösung* gegenüber demjenigen der Summe der Volumina ihrer Bestandtheile zeigt: $C = A/a + B/b - [(A + B)/r]$; in derselben bezeichnen: C die Contraction in Cubikcentimetern, A die Menge Substanz in Grammen, B diejenige des Wassers in Grammen, sowie a, b und r die entsprechenden specifischen Gewichte der Substanz, des Wassers und der resultirenden Lösung, sämmtlich bezogen auf 4°. Bezeichnet man ferner mit y die Contraction in Cubikcentimetern, mit x die Anzahl der hinzugefügten Gramme Wasser, so läfst sich schreiben: $y = b - [c/(a + x)]$. Für folgende Salze wurden sodann folgende Daten gefunden: *Schwefelsaures Magnesium* $a = 1{,}429$, $b = 0{,}374$, $c = 0{,}500$; *Chlormagnesium* $a = 1{,}645$, $b = 0{,}290$, $c = 0{,}408$; *Chlorcalcium* $a = 1{,}857$, $b = 0{,}240$, $c = 0{,}391$; *kohlensaures Kalium* $a = 1{,}644$; $b = 0{,}374$; $c = 0{,}501$.

Eine sehr ausgedehnte Untersuchung von G. J. W. Bremer[2]) über *Dichte* und *Wärmeausdehnung* von *Salzlösungen*, welche sich an eine frühere Arbeit Desselben[3]) anschliefst, kann hier nur in ihren wesentlichsten Resultaten mitgetheilt werden. Als Untersuchungsapparat für die Dichtebestimmung kam diesmal nicht das früher (l. c.) beschriebene Tensimeter, sondern entweder ein mit Capillarrohr versehener Kolben oder ein Dilatometer zur Verwendung, letzteres dann, wenn bei niedrigeren Temperaturen als denjenigen des Untersuchungsraumes gemessen werden sollte. Das Dilatometer bestand im Uebrigen aus einem Gefäfs von 6 ccm Inhalt mit eingeschliffenem, hohlem Stopfen, der zu einem mit Millimetertheilung versehenen Rohr ausläuft, welches letztere wiederum zu einem Trichter sich erweitert, der mit einem eingeschliffenen Stopfen zu verschliefsen ist. Um das Volumen des

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 12, 168. — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 268 bis 309. — [3]) JB. f. 1887, 116 f.

Inhalts festzustellen, wird eine gewogene Menge Lösung eingegeben, sodann die Flasche mit dem Rohr in Wasser von der Temperatur der Umgebung gestellt, die Höhe der Flüssigkeitssäule im Rohr abgelesen und nach der Ausleerung und Abtrocknen Flasche und Rohr zurückgewogen. Sodann kann durch Abkühlung die Verminderung des Volumens festgestellt, resp. die Dichte bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Was die zunächst zur Untersuchung kommenden *Chlorcalciumlösungen* betrifft, so wurden sieben Lösungen verschiedener Concentration bei Temperaturen von etwa 15° bis hinauf zu 99 bis 100° untersucht; einige davon auch bei 0° resp. — 6°. Andererseits wurde auch die Dichte d berechnet nach der Formel: $d = d_0 (1 - at - bt^2)$, und wurden die Constanten a und b dieser Gleichung festgestellt, letzteres nach der Methode der kleinsten Quadrate. Folgende Tabelle giebt die aus den Beobachtungen abgeleiteten Werthe für d_0, sowie die berechneten Constanten a und b; zu bemerken ist, daſs die Dichte des Chlorcalciums selbst 1,695 beträgt:

Nr. der Lösungen	c = Gewicht (g) von $CaCl_2$ in 100 g Wasser	b	a	d_0
1	4,4295	0,000003301	0,0001126	1,03619
2	7,4966	0,000002727	0,0001649	1,05948
2 a	7,4913	0,000002697	0,0001672	1,06036
3	11,8658	0,000002092	0,0002231	1,09085
4	13,6023	0,000001751	0,0002480	1,10704
5	20,9280	0,000001218	0,0003125	1,15373
6	28,5534	0,000000961	0,0003262	1,20597
7	31,5326	0,000000871	0,0003425	1,22005

Die Gröſsen a und b sind übrigens nicht völlig constant; sie sind es jedoch innerhalb von Temperaturgrenzen, die um so weiter sind, je concentrirter die betreffende Lösung ist. — Was im Uebrigen die Berechnung von d_0 betrifft, so ist diese Gröſse offenbar eine Function der Concentration. Bezeichnet p das Gewicht des Chlorcalciums, welches in q g Wasser aufgelöst ist,

eintretende Contraction und d' die Dichte des Salzes, so
ian zunächst: $d = q[p + q]/[q + p/d' - r]$ [1]), welche Glei-
; die Form annimmt: $d_0 = (p + q)/(\alpha p + \beta)$. · Aus den
chtungen ist sodann abzuleiten, dafs $\alpha = 0,61393$ und
79,7144 ist. Man gelangt hierdurch zu folgenden Zahlen
erechneten Dichte d_0, welche in der nachstehenden Tabelle
efundenen für d_0 an die Seite gestellt sind:

r en	p $CaCl_2$	p $CaCl_2.6H_2O$	d_0 beobachtet	d_0 berechnet	Differenz
	4,4295	9,1329	1,0362	1,0362	0
	7,4966	15,9543	1,0595	1,0584	+ 0,0011
	7,4913	15,9421	1,0603	1,0588	0,0015
	11,8658	24,4665	1,0908	1,0906	0,0002
	13,6023	30,9305	1,1070	1,1030	0,0040
	20,9280	51,8478	1,1537	1,1543	— 0,0006
	28,5534	78,0065	1,2060	1,2060	0
	31,5326	89,7480	1,2201	1,2257	— 0,0056

nun also die Dichte der Lösungen abhängig ist von der
ıtration, so läfst sich auch d_0 darstellen durch die Gleichung:
$1 + \alpha p + \beta p^2$ und man kann dann für p sowohl das Ge-
des wasserfreien als auch des krystallisirten Chlorcalciums
$.6H_2O$) in 100 g Wasser einsetzen; man erhält dann
e Constanten α resp. β die Gröfsen: $\alpha = 0,008365$ und
- 0,00004397 (für $CaCl_2$ in 100 g Wasser) resp. $\alpha = 0,004064$
$= - 0,00001875$ (für $CaCl_2.6H_2O$ in 100 g Wasser). —
erechnung des *Ausdehnungscoëfficienten a* der *Chlorcalcium-
en* diente die Gleichung: $a = c + xp + yp^2$; die Werthe
Constanten (c, x und y) sind: $c = 0,00002612$ für p = dem
ht $CaCl_2$ in 100 Wasser resp. 0,00003973 für p = dem
hte von $CaCl_2.6H_2O$; $x = 2,107 \times 10^{-5}$ resp. $8,501 \times 10^{-6}$;

---

[1]) Ueber die Contraction vgl. Thomsen, Thermochemische Unter-
gen 3, 14.

$y = - 3{,}501 \times 10^{-7}$ resp. $- 5{,}712 \times 10^{-8}$. Da der von y negativ ist, so erreicht der Coëfficient a den Maxima für $p = x/2y$, und zwar dann, wenn p entweder 30,1 g oder 74,4 g $CaCl_2 . 6 H_2O$ beträgt. Die folgende Tabelle die betreffenden Werthe der Beobachtung und der Rec hinzugefügt sind noch die Zahlen für p = dem Gewichte in 100 Lösung, zu welchen die Constanten: $c = 0{,}000$ $x = 2{,}543 \times 10^{-5}$ und $y = - 4{,}884 \times 10^{-7}$ gehören:

Nr.	1 p=Gew. v. $CaCl_2$ in 100 Wasser	2 p=Gew. v. $CaCl_2$ in 100 Lösung	3 p=Gew. v. $CaCl_2 . 6 H_2O$	a berechn.	a 1	a 2	
1	4,4295	4,2416	9,1329	0,0001126	0,0001126	0,0001126	0,
2 a	7,4913	6,9692	15,9421	0,0001672	0,0001643	0,0001670	0,
2	7,4966	6,9738	15,9543	0,0001649	0,0001644	0,0001671	0,
3	11,8658	10,6072	26,4665	0,0002231	0,0002269	0,0002283	0,
4	13,6023	11,9736	30,9305	0,0002480	0,0002480	0,0002480	0,
5	20,9280	17,3062	51,8478	0,0003125	0,0003139	0,0003074	0,
6	28,5534	22,2113	78,0065	0,0003262	0,0003424	0,0003374	0,
7	31,5326	23,9732	89,7480	0,0003425	0,0003425	0,0003425	0,

Der Ausdehnungscoëfficient b ist wie a eine Function wodurch man die Gleichung hat: $b = c - \xi p - \eta p^2$, Constansten sich ergaben: $c = 0{,}000004316$, $\xi = 2{,}488 \times$ $\eta = - 4{,}424 \times 10^{-9}$ für p = dem Gewicht $CaCl_2$ in 100 g W $c = 0{,}000004478$, $\xi = 3{,}049 \times 10^{-7}$, $\eta = - 6{,}443 \times 10$ p = dem Gewicht $CaCl_2$ in 100 g Lösung; $c = 0{,}000$ $\xi = 9{,}901 \times 10^{-8}$, $\eta = - 6{,}965 \times 10^{-10}$ für p = dem G von $CaCl_2 . 6 H_2O$. Analog dem Werthe von a giebt b ein mum für $p = \xi/2\eta$. Drückt p das Gewicht von $CaCl_2$ in Wasser aus, so wird der Minimalwerth von b erreicht fü 28,1 g; bezeichnet er das Gewicht $CaCl_2$ in 100 g Lösung, derselbe für p = 23,7 g erreicht; wird endlich durch p d wicht von $CaCl_2 . 6 H_2O$ formulirt, so erhält man denselb

$p = 71$ g. Folgende Tabelle giebt die betreffenden Versuchsdaten nebst den berechneten Werthen von b:

1 p = Gew. v. $CaCl_2$ in 100 Wasser	2 p = Gew. v. $CaCl_2$ in 100 Lösung	3 p = Gew. v. $CaCl_2 . 6 H_2O$	b beobachtet	b 1	b 2	b 3
4,4295	4,2416	9,1329	$3{,}301 \times 10^{-6}$	$3{,}301 \times 10^{-6}$	$3{,}301 \times 10^{-6}$	$3{,}301 \times 10^{-6}$
7,4913	6,9692	15,9421	2,697 „	2,701 „	2,666 „	2,746 „
7,4966	6,9738	15,9543	2,727 „	2,702 „	2,667 „	2,747 „
11,8658	10,6072	26,4665	2,092 „	1,987 „	1,969 „	2,015 „
13,6023	11,9736	30,9305	1,751 „	1,751 „	1,751 „	1,751 „
20,9280	17,3062	51,8478	1,218 „	1,048 „	1,131 „	0,886 „
28,5534	22,2113	78,0065	0,961 „	0,820 „	0,884 „	0,662 „
31,5326	23,9732	89,7480	0,871 „	0,871 „	0,871 „	0,871 „

Aus diesen, zusammengehalten mit den Zahlen der vorhergehenden Tabelle, geht mithin hervor, dafs, während der Ausdehnungscoëfficient a mit der Concentration wächst, b im Gegentheil mit derselben abnimmt. Es läfst sich hierdurch folgern, dafs die Ausdehnung einer Chlorcalciumlösung um so regelmäfsiger ist, je concentrirter sie ist. Vergleicht man die Ausdehnung gleicher Volumina der zwei Lösungen verschiedener Concentration, und zwar bei 0° anfangend, so erkennt man, dafs die concentrirtere sich zu Anfang zwar am raschesten ausdehnt, dafs aber die so entstehende Differenz sich allmählich ausgleicht, bis endlich die verdünntere Lösung im Gegentheil das gröfste Ausdehnungsvermögen besitzt. Die Ausdehnungscurven der Chlorcalciumlösungen verschiedener Concentration schneiden sich daher, und es scheint, dafs alle Curven, welche diese Ausdehnung repräsentiren, sich im gleichen Punkte schneiden. Diese letztere wird bestimmt durch die Gleichung: $V_0(1 - at - bt^2) = V_0(1 - a't - b't^2)$, woraus sich die betreffende Temperatur berechnet zu $t = (a' - a)/(b - b')$. Sucht man hiernach diese Temperatur auf, und zwar sämmtlicher Lösungen im Vergleich zur Lösung 1, so findet man, wie nachstehend erwiesen, in der That fast die nämliche Temperatur (im Mittel 92°):

Nr. der Lösung, verglichen mit 1.	2a	2	3	4	5	6	7
$t = \frac{a' - a}{b - b'}$	90,4°	91,1°	91,4°	87,4°	96,0°	91,3°	94,6

Die geringste Wärmeausdehnung sämmtlicher Chlorcalcium-lösungen wäre demzufolge in der Nähe von 92° zu suchen. Folgende Tabelle enthält die nach den Versuchen berechneten *Volumina* der obigen Lösungen verschiedener Concentration von 10 zu 10 Graden, wobei die eben berührte Gesetzmäfsigkeit leidlich gut hervortritt; die in Klammer gesetzten Gröfsen sind durch Extrapolation erhalten:

Volumina von Chlorcalciumlösungen.

t^0	Lösung 1 4,4295 $CaCl_2$	Lösung 2 7,4966 $CaCl_2$	Lösung 3 11,8658 $CaCl_2$	Lösung 4 13,6023 $CaCl_2$	Lösung 5 20,928 $CaCl_2$	Lösung 6 28,5534 $CaCl_2$	Lösung 7 31,5326 $CaCl_2$
0	(1,00000)	(1,00000)	(1,00000)	(1,00000)	(1,00000)	1,00000	1,00000
10	(1,00146)	(1,00192)	(1,00245)	(1,00266)	1,00326	1,00337	(1,00352)
20	1,00358	(1,00441)	1,00533	1,00569	1,00678	1,00696	1,00725
30	1,00639	1,00745	1,00864	1,00910	1,01058	1,01076	1,01119
40	1,00988	1,01108	1,01242	1,01288	1,01466	1,01481	1,01532
50	1,01408	1,01529	1,01665	1,01707	1,01902	1,01906	1,01968
60	1,01899	1,02010	1,02136	1,02164	1,02368	1,02353	1,02426
70	(1,02465)	(1,02554)	1,02656	1,02656	1,02864	1,02832	(1,02906)
80	(1,03110)	(1,03161)	(1,03225)	1,03204	1,03390	1,03332	(1,03410)
90	(1,03828)	(1,03835)	(1,03844)	1,03788	1,03949	1,03858	(1,03938)
100	1,04632	(1,04576)	(1,04518)	1,04418	1,04540	1,04409	(1,04489)

Neben den Chlorcalcium- wurden auch noch Lösungen von *Natrium-carbonat* untersucht, dessen specifisches Gewicht im reinen und wasserfreien Zustande sich zu 2,607 ergab. Es kamen vier Lösungen zur Verwendung und zwar bei Temperaturen von 18° bis zu etwa 70°. Obschon bei 36° die Löslichkeit dieses Salzes einen Maximalwerth erreicht, so wurde dennoch nicht, im Gegen

satz zu den Beobachtungen von Nicol[1]) am Natriumsulfat, bei dieser Temperatur eine wesentliche Aenderung des Ausdehnungscoëfficienten bemerkt. In folgender Tabelle sind zunächst die Constanten der Gleichung für $d = d_0(1 - at - bt^2)$ angegeben, nebst den Daten für d_0, bezogen auf Lösungen verschiedener Concentration:

Nr.	c = Gewicht von Na_2CO_3 in 100 g Wasser	b	a	d_0
1	3,2430	0,000002797	0,0001766	1,03551
2	4,8122	0,000002578	0,0002046	1,05171
3	7,4587	0,000002306	0,0002342	1,07677
4	10,1400	0,000002041	0,0002732	1,11192

In analoger Weise, wie oben für Chlorcalcium angegeben, wurde auch für Natriumcarbonat die Dichte d_0 berechnet nach der Gleichung: $d_0 = (p + q)/(\alpha p + \beta)$, in welcher $\alpha = 0,0316$ und $\beta = 99,8055$ zu setzen ist und p wie q die obige Bedeutung haben. Es zeigte sich dadurch, daſs die Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Dichten bei 0° einfach proportional sind den in 100 Thln. Wasser aufgelösten Mengen Salz. Man kann also schreiben: $d_0 = 1 + \alpha p$; mithin $\alpha = (d^0 - 1)/p$; und ergab sich dadurch der Werth von α im Mittel zu $\alpha = 0,01076$. Folgende Tabelle enthält die derart berechneten Werthe von d_0, zusammengestellt mit den oben gefundenen:

Nr.	p	d_0 beobachtet	d_0 berechnet	Differenz
1	3,2430	1,0355	1,0349	+ 0,0006
2	4,8122	1,0517	1,0518	— 0,0001
3	7,4587	1,0768	1,0803	— 0,0035
4	10,1400	1,1119	1,1091	+ 0,0028

[1]) JB. f. 1882, 76.

Der *Ausdehnungscoëfficient* a berechnet sich nach der Gle
$a = c + xp$, in welcher $c = 0{,}00012415$, $x = 0{,}000015$
p = dem Gewichte Natriumcarbonat in 100 g Wasser ist.
zufolge ergab sich:

Nr.	p	a beobachtet	a berechnet	Differ
1	3,2430	0,0001766	0,0001737	+ 0,00
2	4,8122	0,0002046	0,0001977	+ 0,00
3	7,4587	0,0002342	0,0002381	— 0,00
4	10,1400	0,0002732	0,0002791	— 0,00

Für den Ausdehnungscoëfficienten b hat man die Glei
$b = c - \xi p$ mit den Constanten: $c = 0{,}000003212$ un
0,0000001219:

Nr.	p	b beobachtet	b berechnet	Differ
1	3,2430	0,000002797	0,000002817	— 0,000
2	4,8122	0,000002578	0,000002625	— 0,000
3	7,4587	0,000002306	0,000002303	+ 0,000
4	10,1400	0,000002041	0,000001976	+ 0,000

Aus diesen Daten geht mithin hervor, dafs der Ausdeh
coëfficient a proportional der Concentration der Lösung
während b umgekehrt bei wachsender Concentration ab
es führt dieses Verhalten daher zu dem gleichen, oben
Chlorcalciumlösungen vermerkten Resultat, dafs die
welche die Wärmeausdehnung der Lösungen des Natrium
nats respräsentiren, fast den gleichen Schnittpunkt b
Diese betreffenden, den Schnittpunkt repräsentirenden Te
turen sind, verglichen mit Lösung 1): 127,8° (für Lös
117,3° (für 3) und 127,7° (für 4), also im Mittel
$[t = (a' - a)/(b - b')]$. Die hiernach resp. den einsch
Versuchsdaten berechneten Volumina, welche die Lösung

steigend von 10 zu 10 Graden einnehmen, giebt die folgende Tabelle wieder:

Volumina von Natriumcarbonatlösungen.

t^0	Lösung 1 3,243 Na_2CO_3	Lösung 2 4,8122 Na_2CO_3	Lösung 3 7,4587 Na_2CO_3	Lösung 4 10,1400 Na_2CO_3
0	(1,00000)	(1,00000)	(1,00000)	(1,00000)
10	(1,00205)	1,00231	(1,00258)	(1,00294)
20	1,00467	1,00515	1,00564	1,00632
30	1,00788	1,00853	1,00919	1,01013
40	1,01167	1,01246	1,01323	1,01440
50	1,01608	1,01696	1,01779	1,01912
60	1,02110	1,02203	1,02286	1,02432
70	1,02676	1,02770	1,02848	1,03000
80	(1,03308)	(1,03398)	1,03466	(1,03618)
90	(1,04010)	(1,04090)	1,04140	(1,04288)
100	(1,04780)	(1,04848)	1,04874	(1,05036)
110	(1,05636)	(1,05675)	(1,05671)	(1,05792)
120	(1,06549)	(1,06573)	(1,06532)	(1,06629)
130	(1,07522)	(1,07546)	(1,07460)	(1,07528)

Es kann endlich noch hervorgehoben werden, dafs die Eigenthümlichkeit, wonach die Löslichkeitscurven sowohl von *Chlorcalcium-* als auch *Natriumcarbonatlösungen* sich je in einem bestimmten Punkte schneiden, ihre Erklärung findet durch die specifischen Beziehungen zwischen den Constanten derjenigen Gleichungen, welche das Verhältnifs zwischen den Coëfficienten der Ausdehnung und der Concentration angeben. Man hat für die Chlorcalciumlösungen: $x/\xi = y/\eta$; für die Natriumcarbonatlösungen: $x/\xi = t$, d. h. derjenigen Temperatur, bei welcher die Volumina der Lösungen gleich sind.

N. Tschernai[1]) bestimmte die *Wärmeausdehnung* der wässerigen *Lösungen* folgender *Salze*: der *Nitrate* der *Alkalien*, des

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 697.

Silbers und *Cadmiums*, der *Chloride* der *Alkalien* und der *alkalischen Erden*, sowie des *Natrium-* und *Kaliumbromids*; endlich auch der freien *Salpetersäure*. Die Methode der Untersuchung war die von Marignac[1]) angegebene, resp. mit Hülfe der von Diesem beschriebenen Dilatometer. Es fand sich, dafs zwischen Temperaturen von 0 und 50° die Ausdehnung sich durch entsprechende Gleichungen wiedergeben läfst, dafs aber bei höherer Temperatur die Abweichungen zwischen Theorie und Versuch beträchtlich sind. Bei 40 und 50° besitzen die Lösungen ähnlich zusammengesetzter Salze einen nahezu gleichen Ausdehnungscoëfficienten:

Ausdehnungscoëfficient	Temperatur 40°	Temperatur 50°
für Nitrate	0,00045	0,00052
„ Chloride	0,00040	0,00047
„ Bromide	0,00043	0,00050

Oberhalb 50° scheint die Ausdehnung wesentlich abzuhängen von dem Atomgewicht der in den Salzen enthaltenden Metalle; jedoch sind hierüber in der unten verzeichneten Quelle keine bestimmte Angaben gemacht. Allgemein fand sich ferner für die in der Nähe von 50° gelegene Temperatur, dafs Lösungen von gleich molekularem Gehalt (1 Mol. Salz in 50 Mol. Wasser) die gleiche Ausdehnung zeigten, woraus geschlossen werden kann, dafs das Verhältnifs der bei dieser Temperatur bestehenden Anzahl von *Hydratmolekülen* zu derjenigen der Moleküle des Lösungsmittels dasselbe ist. Bei niederer Temperatur weichen die Ausdehnungscoëfficienten solcher Lösungen schon beträchtlich von einander ab, woraus dann umgekehrt zu schliefsen wäre, es würden in diesem Falle Hydratmoleküle verschiedener Gröfse in Lösung bestehen. Im Allgemeinen dürften also *Salzlösungen* Verbindungen verschiedener Salzhydrate mit Wasser sein, welche letztere sich beständig im Zustande der Dissociation befinden.

J. Drecker[2]) berichtete über Ausdehnung, Compressibilität und specifische Wärme von *Chlorkalium-* und *Chlorcalciumlösungen*.

---

[1]) JB. f. 1870, 108 ff. — [2]) Ann. Phys. [2] 34, 952 bis 970.

Die *Ausdehnung* wurde im Piëzometer untersucht und sind im Original die bezüglichen Daten tabellarisch verzeichnet. Aus denselben geht hervor, dafs der Ausdehnungscoëfficient bei 20° (α_{20}) dargestellt werden kann durch die resp. Formeln: α_{20} (für Chlorkaliumlösungen) $= 0{,}000203 + 0{,}0000103\,p - 0{,}00000017\,p^2$ und α_{20} (für Chlorcalciumlösungen) $= 0{,}00203 + 0{,}00000839\,p - 0{,}000000054\,p^2$, wenn p den Procentgehalt der Lösung bedeutet. Für die *specifische Wärme* der Chlorkaliumlösungen wurden die Daten von Schüller [1]) und Thomsen [2]) resp. die Berechnungen von Winkelmann [3]) benutzt. Mittelst der von Letzterem gegebenen Formel $c = 0{,}9965 - 0{,}011491\,p + 0{,}0001086\,p^2$ (in welcher p die Gewichtsmenge Salz für 100 Thle. Wasser angiebt) wurde die specifische Wärme aus den angegebenen Procenten nach Umrechnung der Daten für 100 Thle. Lösung in solche für 100 Thle. Wasser berechnet; wobei sich ergab:

p . . .	2,49	4,40	8,28	13,02	16,75	19,97	24,31
c . . .	0,968	0,946	0,902	0,849	0,809	0,777	0,739

Die specifischen Wärmen der *Chlorcalciumlösungen* bestimmte Drecker direct nach der von Wüllner [4]) modificirten Kopp'schen [5]) Methode. Es fand sich demnach $c = 1{,}022 - 0{,}01603\,p + 0{,}00016\,p^2$, und zwar aus folgenden Daten:

Procent-gehalt	Specifische Wärme		Differenz
	gefunden	berechnet	
5,7	0,936	0,935	+ 0,001
17,8	0,789	0,788	+ 0,001
24,1	0,729	0,730	− 0,001
30,2	0,685	0,685	0
35,4	0,657	0,656	+ 0,001
40,9	0,636	0,636	0

1) JB. f. 1869, 93 f. — 2) JB. f. 1870, 95 ff. — 3) JB. f. 1873, 61 ff. — 4) JB. f. 1868, 66 f. — 5) JB. f. 1864, 37.

Für die *Compressibilität* der obigen Salzlösungen benutzte Er die schon früher[1]) veröffentlichte Methode mittelst Piëzometer. Aus den entsprechenden, im Original tabellarisch verzeichneten Versuchsdaten berechnete Er sodann folgende Werthe für die totale scheinbare[2]) Compressibilität D_{t_0}, bei welchen auch diejenige des Wassers verzeichnet ist.

Chlorkaliumlösungen.

Procentgehalt	2,49	4,40	8,28	13,02	16,75	19,97	24,31
$10^7 . d_{t_0}$ beobachtet . .	426	412	389	354	341	317	301
$10^7 . d_{t_0}$ berechnet . .	425	413	389	361	341	324	302

Chlorcalciumlösungen.

Procentgehalt	0 (Wasser)	5,8	9,9	17,8	24,1	30,2	35,4	40,9
$10^7 . d_{t_0}$ beob.	441 .	397	371	313	276	256	232	217
$10^7 . d_{t_0}$ berechn.	— .	398	371	315	287	256	232	208

Die berechneten Zahlen sind mit Hülfe der von Röntgen und Schneider (l. c.) gegebenen Gleichung $(y - y'')(n + a) = (y' - y'')a$ gewonnen, worin y die Compressibilität der Lösung, y' diejenige des Wassers, y'' diejenige des festen Salzes, n den Molekulargehalt und a eine Constante bedeutet. Es geht hiernach aus den Versuchen hervor, dafs die Compressibilität der Lösungen von Chlorkalium und Chlorcalcium stets kleiner ist als diejenige des Wassers, jedoch die durch das Salz hervorgerufene Verringerung nicht proportional dem Salzgehalt der Lösung. Zunächst nimmt dann die Compressibilität der letzteren bis zu einem bestimmten Concentrationsgrade mit der Temperatur ab, danach jedoch wieder zu. Dieser Concentrationsgrad ist für Chlorkaliumlösungen bei etwa 16 Proc., für Chlorcalciumlösungen bei etwa 20 Proc. erreicht; weshalb die Compressibilität dieser 16- resp. 20 procentigen Lösungen von der Temperatur unabhängig ist. — Für die Bestimmung der *specifischen Wärme* dieser Salzlösungen (bei constantem Volumen $= c_v$) wurde die bekannte Clausius'sche Gleichung zu Grunde gelegt, welche mit Einsetzung der betref-

---

[1]) In der JB. f. 1883, 82 besprochenen Abhandlung. — [2]) Vgl. Röntgen und Schneider, JB. f. 1886, 129 ff.

fende Werthe lautet $c_v = c_p - \frac{293}{224} \cdot \frac{\alpha_{20}^2 \cdot v_0^2}{v_0 \beta (1 + 20 \alpha_{20})} \cdot 10334$. Berechnet man aus dem Procentgehalt der Lösung diejenige Wärme, welche das Wasser der Lösung gebrauchen würde, wenn es für sich allein erhitzt würde, so zeigt sich, dafs dieselbe bei constantem Druck für Chlorkaliumlösungen einen gröfseren Betrag hat als diejenige Wärme, welche die Lösung gebraucht [1]). Bezieht man die gebrauchte Wärme auf 1000 g, wie in nachstehender Tabelle ausgeführt, so geben die mit Δ_p überschriebenen Columnen derselben die Wärmemengen in cal., welche 1000 g Lösung zur Temperaturerhöhung um 1° weniger gebrauchen, als das in ihnen enthaltene Wasser allein; Δ_v bezeichnet ferner die Gröfsen gleicher Bedeutung für die specifischen Wärmen bei constantem Volum. Endlich ist in der Tabelle noch der Werth m_p angegeben, berechnet nach der Gleichung $m = (c_1 p_1 + c_2 p_2) : (p_1 + p_2)$, welcher Werth also die *mittlere specifische Wärme* bei constantem Druck repräsentirt. Bei der speciellen Berechnung von m_p wurden die von **Regnault** [2]) angegebenen Werthe 0,1729 (specifische Wärme des Chlorkaliums) resp. 0,1642 (specifische Wärme des Chlorcalciums) zu Grunde gelegt:

Chlorkaliumlösungen.

[Procent]geh[a]lt	c_p	Δ_p	m_p	c_v	Δ_v
	1,000	—	—	0,995	—
9	0,968	7	0,979	0,960	9
0	0,946	10	0,964	0,936	14
8	0,902	15	0,931	0,889	23
2	0,849	21	0,893	0,832	33
5	0,809	23	0,861	0,790	37
7	0.777	23	0,835	0,755	40
1	0,739	18	0,799	0,715	38

Chlorcalciumlösungen.

Procentgehalt	c_p	Δ_p	m_p	c_v	Δ_v
0	1,000	—	—	0,995	—
5,8	0,936	6	0.952	0,926	11
9,9	0,879	22	0,917	0,866	30
17,8	0,789	23	0,851	0.768	50
24,1	0,730	29	0,799	0,703	52
30,2	0,685	14	0,748	0,652	43
35,4	0,656	— 10	0,704	0,617	26
40,9	0,636	— 45	0,658	0.591	— 2

Aus den Daten erhellt, dafs die Werthe für Δ_p sowohl als diejenigen von Δ_v für beide Salzlösungen zunächst mit dem Salz-

[1]) Vgl. **Schüller**, JB. f. 1869, 93 f. — [2]) Ann. chim. phys. [3] 1 (1841).

gehalt zunehmen, bei einem bestimmten Procentsatz ein Maximum erreichen und später wieder abnehmen. Bei den concentrirten Chlorcalciumlösungen werden sie negativ, d. h. diese Lösungen gebrauchen mehr Wärme, als das darin enthaltene Wasser allein. Stets aber ist die specifische Wärme der Lösungen kleiner, als die aus den Bestandtheilen nach der obigen Gleichung berechnete mittlere specifische Wärme *m*. Die Differenzen ferner zwischen den beobachteten und berechneten specifischen Wärmen bei constantem Volum sind gröfser, als die bei constantem Druck, so dafs hiernach die innere Ausdehnungsarbeit in den Lösungen eine gröfsere ist, als die Summe dieser Arbeiten bei den Bestandtheilen derselben.

F. Rüdorff[1]) schrieb eine gröfsere Abhandlung „zur Constitution der *Lösungen*", in welcher Er zunächst mit Hülfe von *Diffusions*versuchen prüfte, bis zu welchem Grade die Ansicht von Marignac u. A.[2]), dafs *Doppelsalze* in Lösung nicht bestehen könnten, zulässig sei. Zu den Diffusionsvorgängen benutzte Er die zarte Oberhaut des Blinddarms vom Ochsen, die in üblicher Weise mit Wasser gereinigt wurde; Pergamentpapier kam nicht zur Verwendung, da es sich zeigte, dafs die mit verschiedenen Sorten angestellten Versuche sehr verschiedene Resultate ergaben, offenbar herrührend von der nicht homogenen Beschaffenheit des Papiers. Da ferner eine verschiedene Zeitdauer der Diffusion nicht minder verschiedene Resultate hervorrief, so mufste auch diese einheitlich gewählt werden. Folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse für verschiedene Doppelsalze, sie zeigt eine von der gesammten unabhängige Diffusion der einzelnen Bestandtheile, illustrirt mithin die oben erwähnte Thatsache, dafs allerdings einige Doppelsalze als Molekülverbindungen nicht in Lösung existiren können.

---

[1]) Ber. 1888, 4, 1882, 3044. — [2]) JB. f. 1872, 83; f. 1873, 91 (Favre und Valson); JB. f. 1874, 40 (Marignac); JB. f. 1879, 84 (Ingenhous).

Doppelsalze	Theile Salz in 100 Thln. Wasser	Versuchs-dauer Stunden	Auf 100 Thle. Schwermetall sind	
			im Diffusat	im Salz
felsaures Nickel - Kalium $O_4 . NiSO_4 . 6H_2O$ . . .	10	12	299	133 K
fels. Mangan - Kalium $O_4 . MnSO_4 . 6H_2O$ . . .	10	12	509	142,3 K
fels. Mangan-Ammonium $)_2SO_4 . MnSO_4 . 6H_2O$.	15	0,5	188,1	65,7 NH_4
felsaures Chrom - Kalium $O_4 . Cr_2(SO_4)_3 . 24H_2O$.	15	6	449	50,9 K
upfer - Kalium $l . CuCl_2 . 2H_2O$	16	5	206	122,9 K
upfer - Ammonium $I_4Cl . CuCl_2 . 2H_2O$ . . .	15	6	148,9	56,9 NH_4
ink - Kalium $l . ZnCl_2 . H_2O$	12	6	294,6	120,2 K
agnesium - Kalium $. MgCl_2 . 6H_2O$	12	6	420	162,8 K
admium - Natrium $Cl . CdCl_2 . 3H_2O$ . . .	12	6	98,0	41,2 Na
admium - Baryum $l_2 . CdCl_2 . 4H_2O$	10	5	539	122,5 Ba

ebt indeſs andere Doppelsalze, welche das obige Verhalten zeigen, und zwar solche, die sich ohne Zersetzung aus er umkrystallisiren lassen. Um jedoch mit denselben ein-
gige Resultate zu erhalten, muſs man sie im Zustande völli-
einheit verwenden, da sie, wenn aus einer Lösung auskry-
irt, die den einen ihrer Bestandtheile im Ueberschuſs lt, mechanisch von diesem einschlieſsen können, welcher n zunächst (als rascher diffundirender Antheil) im Diffusat eint. In folgender Tabelle sind derartige Doppelsalze ver-
iet, welche durch ihr Verhalten sich als *Molekülverbindungen*, in Lösung, erweisen.

Doppelsalze	Salz in 100 Thln. Wasser	Versuchs-dauer Stunden	Auf 100 Th Schwermetall im Diffusat	in
Cyansilber-Kalium KCN . AgCN	8	3	36,5	3
"	10	24	35,8	3
Cyanquecksilber-Kalium $2KCN . Hg(CN)_2$	10	6	39,4	3
"	10	24	40,4	3
Cyancadmium-Kalium $2KCN . Cd(CN)_2$	15	6	69,8	6
Cyannickel-Kalium $2KCN . Ni(CN)_2$	12	6	130,4	13
Cyankupfer-Kalium $2KCN . Cu_2(CN)_2$	10	6	184,3	18
Natriumplatinchlorid $2NaCl . PtCl_4 . 6H_2O$ . . .	12	2	24,1	2
Oxalsaures Eisen-Natrium $3Na_2C_2O_4 . Fe_2(C_2O_4)_3 . 6H_2O$	15	6	122,8	12
Oxalsaures Eisen-Kalium $3K_2C_2O_4 . Fe_2(C_2O_4)_3 . H_2O$.	10	6	208,8	20
Oxalsaures Chrom-Kalium $3K_2C_2O_4 . Cr_2(C_2O_4)_3 . 6H_2O$	12	8	221,9	22

Da hiernach im Diffusat wie im nicht diffundirten Salz ein g Antheil Kaliumsalz sich befand, so läfst sich mit Sicherh diesen Verbindungen die Existenz von Molekülverbindung Lösung erweisen. Es zerfallen mithin die untersuchten D salze in zwei Gruppen, von denen die Repräsentanten ein unzersetzt, andererseits in ihre Componenten zersetzt in I sich befinden. Was diese letzteren betraf, so wurde nu zunächst untersucht, ob dieselben vollständig oder unvolls in Lösung zersetzt seien und zu dem Ende neue Diffusic suche unternommen. Diese betrafen vor Allem das *Kaliuml sulfat*, von welchem (nach je vier Versuchen) die sechsproce (6 Thle. krystallisirtes Salz auf 100 Thle. Wasser) Lösung 100 Thle. Kupfer im Diffusat enthielten: 279,8; 284,3;

287,9 Thle.; also im Mittel 287,0 Thle. Kalium. Die 10 procentigen ergaben in gleicher Art: 268,8; 276,4; 277,2; 255,5 Thle; im Mittel 273,9 Thle. Kalium; und endlich die gesättigten (13,5 procentigen): 287,8; 289,5; 268,6; 277,2; im Mittel 280,8 Thle. Kalium. Es dürfte hieraus hervorgehen, dafs der Grad der Zersetzung eines durch Diffusion zersetzbaren Doppelsalzes von der Concentration unabhängig ist. Indefs wurde noch ein Versuch mit einer für die ganze Zeitdauer desselben möglichst gesättigten Lösung derart angestellt, dafs auf das Diaphragma gröblich gepulvertes Salz von circa 4 cm Höhe kam und auf dieses 100 ccm der gesättigten Lösung. Hierbei zeigte sich allerdings, im Gegensatz zu obigen Ergebnissen, dafs eine derartige Lösung zwar nicht völlig, aber nahezu unzersetzt diffundirte. Es fanden sich im Diffusat auf 100 Thle. Kupfer: 189,7; 187,7; 192,3; 166,2 Thle.; also im Mittel 183,9 Thle. Kalium, während im unzersetzten Salz auf 100 Thle. Kupfer 122,4 Thle. Kalium enthalten sind. Analoge Resultate ergaben Versuche mit *schwefelsaurem Magnesium-Ammon*, *schwefelsaurem Chrom-Kalium*, *schwefelsaurem Mangan-Ammon* und *Chlorkupfer-Ammon* (Chlorid). Es dürfte hieraus allgemein hervorgehen, dafs in *wirklich* gesättigter Lösung (welche praktisch nicht herzustellen ist) selbst die anscheinend dadurch dissociirenden Salze durch Diffusion nicht zerfallen. — Anschliefsend an obige Versuche wurden noch eine Reihe anderer angestellt, um eine Parallele zwischen Sulfaten, Oxalaten, Tartraten sowie Chromaten aufzustellen und endlich untersuchte Er noch eine Anzahl von Chloriden und Cyanaten, sowie einige Phosphate und Citrate. Ueber die Ergebnisse derselben belehren folgende Tabellen:

1. Sulfate.

Doppelsalze	Salz in 100 g Wasser	Versuchsdauer in Stunden	Auf 100 g Schwermetall si	
			im Diffusat	im S
Schwefelsaures Kupfer-Kalium $K_2SO_4 . CuSO_4 . 6H_2O$ . . .	10	3	268	122,4 K
Schwefelsaures Nickel-Kalium $K_2SO_4 . NiSO_4 . 6H_2O$ . . .	10	12	299	133 K
Schwefelsaures Mangan-Kalium $K_2SO_4 . MnSO_4 . 6H_2O$ . . .	10	12	509	142,3 K
Schwefelsaures Kupfer-Ammon $(NH_4)_2SO_4 . CuSO_4 . 6H_2O$.	20	3	136	56,9 N
Schwefels. Magnesium-Ammon $(NH_4)_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$.	10	3	424	150 N
Schwefels. Mangan-Ammon $(NH_4)_2SO_4 . MnSO_4 . 6H_2O$.	15	0,5	188	65,7 N
Schwefels. Cadmium-Ammon $(NH_4)_2SO_4 . CdSO_4 . 6H_2O$.	12	3	71,4	32,1 N
Schwefelsaures Chrom-Kalium $K_2SO_4 . Cr_2 3SO_4 . 24H_2O$ . .	15	6	449	50,9 K
Schwefelsaures Eisen-Ammon $(NH_4)_2SO_4 . Fe_2 3SO_4 . 24H_2O$.	12	3	102,8	32,2 N
			Auf 100 g K_2S	
Saures schwefels. Kalium $KHSO_4$	15	2	84	56,2
			Auf 100 g K	
Aethylschwefelsaures Kalium .	15	6	244	246 S(

Diese sämmtlichen anorganischen Sulfate werden den Vers ergebnissen zufolge bei ihrer Diffusion zerlegt, während *äthylschwefelsaure Kalium* sich, gemäfs der üblichen Anscha über seine Constitution, dagegen als einheitliche Verbin erweist. Indefs erhellt auch umgekehrt, dafs das *saure Ka sulfat* nicht als Structur-, sondern als (zersetzbare) Molekü bindung von Schwefelsäure + schwefelsaurem Kalium zu trachten ist[1]).

[1]) Vgl. Rose, Pogg. Ann. 82, 545.

2. Oxalate und Tartrate.

Doppelsalze	Salz in 100 g Wasser	Versuchsdauer in Stunden	Auf 100 g Metall sind im Diffusat	im Salz
s Eisen-Kalium)$_4$. $Fe_2 3 C_2O_4 . 6 H_2O$	10	6	208,8	208,8 K
s Eisen-Natrium $O_4 . Fe_2 3 C_2O_4 . 6 H_2O$	15	6	122,5	123,2 Na
s Chrom-Kalium)$_4$. $Cr_2 3 C_2O_4 . 6 H_2O$	12	8	222,2	222,8 K
alsaures Ammon :$C_2O_4 . H_2O$	6	4	250,0	250 fr. Oxals.
·es oxalsaures Ammon ·$_2O_4 . C_2H_2O_4 . 2 H_2O$.	10	4	919	750 fr. Oxals.
weinsaures Natrium $H_4O_6 . H_2O$	6	6	Auf 100 g freie Säure 31,0	30,6 Na
es Antimonylkalium))$C_4H_4O_6 . H_2O$ . . .	6	3	Auf 100 g Sb 32,8	32,5 K

ensatz zu den obigen Sulfaten sind also diese Oxalate trate als Molekülverbindungen in Lösung beständig mit ıe des *übersauren oxalsauren Ammons*, welches sich beim in saures oxalsaures Salz + Oxalsäure zerlegt.

3. Chromate.

Salze	Salz in 100 g Wasser	Versuchsdauer in Stunden	Auf 100 g Metall sind im Diffusat	im Salz
Kalium K_2CrO_4 . . .	12	5	149,3	148,6 CrO_3
·oms. Kalium $K_2Cr_2O_7$	10	5	74,3	74,2 CrO_3
„ Natrium $Na_2Cr_2O_7$	15	2	44,7	43,8 CrO_3
Magnesium-Ammon ·$rO_4 . MgCrO_4 . 6 H_2O$	10	3	Auf 100 g Mg 320	166,6 NH_4

Hiernach werden die *sauren Chromate*, zum Unterschied
sauren Kaliumsulfat, in Lösung nicht zersetzt, hingegen das
suchte Doppelsalz: *chromsaures Magnesium-Ammon.*

4. Chloride und Cyanide.

Doppelsalze	Salz in 100 g Wasser	Versuchs-dauer in Stunden	Auf 100 g Schwermetall	
			im Diffusat	im
Chlorkupfer-Kalium $2KCl.CuCl_2.2H_2O$	16	5	206	122,9
Chlorkupfer-Ammon $2NH_4Cl.CuCl_2.2H_2O$	15	6	148,9	56,9
Chlorzink-Kalium $2KCl.ZnCl_2.H_2O$	12	6	294,6	120,2
Chlormagnesium-Kalium $KCl.MgCl_2.6H_2O$	12	6	420	162,8
Chlorcadmium-Natrium $2NaCl.CdCl_2.3H_2O$	12	6	98,0	41,2
Chlorcadmium-Baryum $BaCl_2.CdCl_2.4H_2O$	10	5	53,9	122,5
Cyanquecksilber-Chlorkalium $KCl.HgCy_2$	15	6	30,2	19,6
Chlorplatin-Natrium $2NaCl.PtCl_4.8H_2O$	12	2	24,1	23,7
Chlorplatin-Kalium (Chlorür) $2KCl.PtCl_2$	10	3	41,9	40,1
Chlorquecksilber-Ammon $2NH_4Cl.HgCl_2$	10	5	18,7	18,1
Cyansilber-Kalium $KCy.AgCy$	8	3	36,5	36,2
Cyanquecksilber-Kalium $2KCy.HgCy_2$	10	6	39,4	39,03
Cyannickel-Kalium $2KCy.NiCy_2$	12	6	130,4	133 K
Cyancadmium-Kalium $2KCy.CdCy_2$	15	6	69,8	69,9
Cyankupfer-Kalium $6KCy.Cu_2Cy_2$	10	6	184,3	185 K
Cyanplatin-Baryum $BaCy_2.PtCy_2.4H_2O$	5	4	70,4	70,4

In obiger Tabelle sind die neu untersuchten Chloride mit den oben bereits verzeichneten Cyaniden zusammengestellt; aus den Daten erhellt, dafs die sieben ersteren Salze bei der Diffusion zersetzt werden, während die Doppelchloride von Platin und Quecksilber mit den Alkalien beständig sind. Dafs ferner die Doppelcyanide in Lösung bestehen, wurde oben bereits erwähnt. — Folgende Tabellen enthalten endlich noch die Versuchsdaten mit zwei dreibasischen Säuren: Phosphorsäure und Citronensäure.

5. Phosphate.

Phosphorsaure Salze	Salz in 100 g Wasser	Versuchsdauer in Stunden	Auf 100 g Natrium sind im Diffusat	im Salz
Zweifach saures Natriumphosphat NaH_2PO_4	10	3	135,5	134,6 P
Einfach saures Natriumphosphat Na_2HPO_4	10	3	66,6	67,3 P
Neutrales Natriumphosphat Na_3PO_4	10	3	33,0	44,9 P

6. Citronate.

Citronensaure Salze	Salz in 100 g Wasser	Versuchsdauer in Stunden	Auf 100 g Säure sind im Diffusat	im Salz
Einfach saures citronensaures Natrium $Na_2HC_6H_5O_4 . H_2O$	12	3	63,1	65,8
Zweifach saures citronensaures Natrium $NaH_2C_6H_5O_4 . H_2O$	12	4	16,9	16,4

Auch das normale, dreibasische, *citronensaure Natrium* wurde der Diffusion unterworfen und constatirt, dafs Lösung und Diffusat durchaus neutral reagirten, also eine Zersetzung ebensowenig hier wie bei den anderen Citronaten stattgefunden hatte. Das gleiche Resultat erhielt Er nach Obigem bei den Phosphaten,

wodurch die Versuche von Kossel[1]) und van Bemmelen[2]) bestätigt sind.

R. Engel[3]) hat Seine[4]) Untersuchungen über die *Löslichkeit* von *Salzen* bei Gegenwart der entsprechenden Säuren ausführlich im Zusammenhange veröffentlicht.

Th. Carnelley und A. Thomson[5]) haben, anschliefsend an die Untersuchungen des Ersteren[6]) über die Beziehungen zwischen *Schmelzpunkt* und *Löslichkeit*, sowie analoge von Tilden[7]), die Löslichkeit *isomerer organischer Verbindungen*, ferner diejenige von *Natrium-* und *Kaliumnitraten* in Rücksicht auf obigen Gesichtspunkt bestimmt. Die angewendete Methode bestand darin, dafs eine Anzahl 110 mm langer und enger (10 mm äufserer Durchmesser) Glasröhren, die sorgfältig zu verstopfen waren, etwa zu $^2/_3$ mit dem Lösungsmittel angefüllt wurden und danach mit einer solchen Menge Substanz beschickt, als nöthig, um eine gesättigte Lösung bei einer um 10° höheren Temperatur als diejenige des Versuchs betrug, zu bilden. Sodann wurden die Phiolen in ein Wasserbad völlig eingetaucht, resp. derart eingesetzt, dafs sie mit Hülfe eines Motors innerhalb desselben rotiren konnten. Da die Lösungsbestimmungen bei 20° gemacht wurden, so erhitzten Sie das Wasserbad auf 30°, und zwar während ungefähr zwei Stunden, innerhalb welcher die rotirende Bewegung von statten ging. Nach dieser Zeit erkalteten dann die Gefäfse innerhalb des fortwährend in Rotation befindlichen (natürlich nicht mehr erhitzten) Apparates bis genau auf 20°, welche Operation auch etwa zwei Stunden in Anspruch nahm. Sodann wurde (nach dem Absetzenlassen) ein bestimmtes Quantum der betreffenden Lösung herausgenommen, gewogen, verdampft und der Rückstand von Neuem gewogen. Natürlich konnte diese Art der Löslichkeitsbestimmung nicht für flüchtige Verbindungen benutzt werden, welche letztere eine besondere Bestimmung (sei es colorimetrisch oder acidimetrisch resp. titrimetrisch) erheischten.

[1]) JB. f. 1879, 83. — [2]) Daselbst, S. 83 f. — [3]) Ann. chim. phys [6] 13, 132, 344, 370. — [4]) JB. f. 1885, 463 f., 465 ff., 468 f., 470 f.; f. 1886, 152 ff., 1310 f.; f. 1887, 179 ff. — [5]) Chem. Soc. J. 53, 782 bis 802. — [6]) JB. f. 1882, 4 f. — [7]) JB. f. 1884, 177 ff.

ür Untersuchung kamen: *1,3-* und *1-4-Mononitroanilin* (vom resp. Schmelzpunkt 114° und 147°), deren Löslichkeitsbestimmung colorimetrisch geschah; sodann die oben schon erwähnten Salze: *Kalium-* und *Natriumnitrat* (als Gemische). Für die Nitroaniline gebrauchten Sie 13 verschiedene Lösungsmittel, nämlich: Wasser, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol, Aethyläther, Benzol, Toluol, Cumol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Was die genannten Salze betrifft, so verblieben dieselben nicht zwei, sondern vier Stunden zur Lösung im Apparate: die Zusammensetzung des nach der Verdampfung der Proben rückständigen Salzgemisches wurde ferner dadurch ermittelt, dafs Sie a) ein gegebenes Quantum desselben ins Sulfat verwandelten resp. aus der nunmehr erhaltenen Gewichtsmenge diejenige des ursprünglichen Nitrats berechneten, oder b) dafs Sie Schmelz- und Erstarrungspunkt des Nitratgemisches feststellten, für welches Sie die einzelnen Daten hierüber vorher in Form einer Curve construirt hatten. Sie leiteten aus den erhaltenen Daten resp. den sonst in der Literatur vorgefundenen, welche Sie im Original in mehreren ausführlichen Tabellen (von denen hier ein paar mitgetheilt sein mögen) niederlegten, folgende Regeln ab: 1) Für irgend eine Reihe *isomerer organischer Verbindungen* ist die *Löslichkeit* von der gleichen Ordnung als die *Schmelzbarkeit*, d. h. der am leichtesten schmelzbare Körper ist zugleich der löslichste. Dabei ist zu beachten, dafs die Isomerie hier nicht im engeren, sondern im weiteren, von der eigentlichen Constitution unabhängigen Sinne zu verstehen ist. 2) Für irgend eine Reihe *isomerer Säuren* verhalten sich nicht nur diese selbst in bezeichneter Weise, sondern es erstreckt sich die gleiche Ordnung von Löslichkeit und Schmelzbarkeit auch auf sämmtliche Salze der einzelnen Säuren, so dafs die Salze der schmelzbarsten resp. löslichsten Säuren zugleich auch selbst die löslichsten und schmelzbarsten gegenüber den anderen Salzen sind. Von diesen Regeln ergaben sich etwa 28 Ausnahmen unter 1921 Fällen. Sie machten ferner darauf aufmerksam, dafs auch *allotropische* Modificationen gleicher *Elemente* (Phosphor, Schwefel, Selen), sowie die *polymeren Paraffinarten* (Schmelzpunkte 35, 49,6, 52,8 65,5,

80°) der gleichen Gesetzmäfsigkeit folgen. — Folgende Tabelle enthält die für das Gemisch der *Nitrate* von *Kalium* und *Natrium* beobachteten Daten.

Proc. von $NaNO_3$ in d. ursprüngl. Mischung *vor* der Lösung	Schmelzp. (corr.) des Gemisches *vor* der Lösung	Gesammtgewicht d. Salzgemisches, gelöst in 100 Thln. Wasser bei 20°	= Gewicht von $NaNO_3$ gelöst	+ Gewicht von KNO_3 gelöst	Proc. von $NaNO_3$ in d. Mischung *nach* Lösung und dem Verdampfen z. Trockne	Schm[illegible] (corr.) gemis[illegible] Nitr[illegible] *nach* Auflö[illegible]
100	316°	86,8	86,8	0	100	31[illegible]
90	298	109,6	96,4	13,2	88	29[illegible]
80	283	136,5	98,0	38,5	71,8	26[illegible]
70	268	136,3	—	—	—	—
60	242	137,6	90,0	47,6	65,4	25[illegible]
50	231	106,1	66,0	40,1	62,2	24[illegible]
45,7 *)	231	88,0	53,3	34,7	60,6	24[illegible]
40	231	81,1	45,6	35,5	56,2	23[illegible]
30	242	73,5	—	—	—	—
20	284	54,1	20,8	33,3	38,5	23[illegible]
10	306	40,9	9,4	31,5	22,9	27[illegible]
0	339	33,6	0	33,6	0	33[illegible]

*) Molekulares Gemisch = $NaNO_3 + KNO_3$.

Aus der Tabelle geht allgemein hervor, dafs die Schmelzbarkeit zunimmt vom reinen Natriumnitrat (Schmelzpunkt 316°) bis zu einem Gemisch mit etwa 50 Proc. an letzterem (Schmelzpunkt 231°); von hier an bleibt der Schmelzpunkt constant bis zu etwa 40 Proc. Natriumnitratgehalt, wonach die Schmelzbarkeit allmählich abnimmt, bis zum reinen Kaliumnitrat (Schmelzpunkt 339°). Ein molekulares Gemisch, $NaNO_3 + KNO_3$, welches 45,7 Proc. Natriumnitrat enthält, schmilzt also bei 231°, d. h. bei einer niedrigeren Temperatur als jedes der Salze für sich. Ausgehend von reinem Natriumnitrat, wächst ferner die Löslichkeit des Gemisches rasch bis zum Gehalt an 80 Proc. $NaNO_3$ vor der Lösung, danach bleibt die Löslichkeit constant bis zu etwa 60 Proc. $NaNO_3$-Gehalt, um von nun an rapide abzunehmen.

s molekulare Gemisch $KNO_3 + NaNO_3$ löst sich bei 20° etwa
reines Natriumnitrat, wogegen alle Mischungen, welche ein
ringeres Quantum von letzterem enthalten, weniger löslich als
ses sind. Auch wurden Löslichkeits- resp. Schmelzpunkts-
rven für dieses Salzgemisch construirt, woraus sich übrigens,
was im Gegensatz zu der allgemeinen Harmonie von Schmelz-
nkt und Löslichkeit, ergab, daſs, während (nach Obigem) das
ximum der Schmelzbarkeit dem molekularen Gemisch KNO_3
$NaNO_3$ entsprach, dasjenige der Löslichkeit hingegen der
sammensetzung $3 NaNO_3 + KNO_3$ nahe kam. — Betrachtet
n sodann die Löslichkeiten von Kalium- und Natriumnitrat
r sich resp. unter dem Einflusse des einen Salzes auf das
dere, so kann man sagen: 1) daſs die Löslichkeit von reinem
aliumnitrat bei 20° kaum, wenn überhaupt, durch Zusatz von
triumnitrat verändert wird, ehe nicht der Betrag des letzteren
Proc. vor der Lösung resp. 60 Proc. in der gelösten Masse
reicht hat. Erst von hier an vermehrt sich die Löslichkeit des
liumsalzes bis zum Zusatz von 60 Proc. Natriumsalz, wonach
eselbe nun wieder rasch bis $NaNO_3 = 100$ Proc. abnimmt.
ſserdem ist die Menge Kaliumnitrat, welche durch ein gegebenes
ewicht Wasser bei 20° aus einer 82 Proc. Natriumnitrat ent-
ltenden Mischung sich auflöst, die gleiche, wie bei Anwendung
n unvermischtem Kaliumnitrat mit dem nämlichen Gewicht
asser. Dem gegenüber gilt 2) für *Natriumnitrat* bei 20°, daſs
ine Löslichkeit durch die Hinzumischung von Kaliumnitrat
fangs etwas zunimmt, und zwar bis der Gehalt des Gemisches
letzterem 20 Proc. erreicht hat; hiernach nimmt die Löslich-
it des Natriumsalzes anfangs langsam und danach rasch bis
m Vorhandensein von reinem Kaliumnitrat ab. — Ist endlich
irklich die am leichtesten schmelzbare Verbindung zugleich die
slichste, so folgt daraus allgemein, daſs für alle Reihen *isomerer*
erbindungen die Löslichkeit von derselben Ordnung sein muſs,
elches auch immer das Lösungsmittel sei. Diese Voraussetzung
urde in 666 Fällen bestätigt gefunden, z. B. für organische
äuren nebst den entsprechenden Salzen, ferner für die *allo-*
opischen Formen der *Elemente* (Phosphor, Schwefel, Selen), so-

dann auch für *m-* und *p-Mononitroanilin*, folgender Tabelle gemäfs:

Lösungsmittel	Gewicht (g ?) Substanz, gelöst in 100 Thln. (g ?) Lösungsmittel		Verhältnifs m - Nitranilin / p - Nitranilin
	m - Nitranilin	p - Nitranilin	
Wasser	0,114	0,077	1,48 (höchstes)
Methylalkohol	11,06	9,59	1,15 (niedrigstes)
Aethylalkohol	7,05	5,84	1,21
Propylalkohol	5,65	4,35	1,30
Isobutylalkohol	2,64	1,91	1,38
Isoamylalkohol	8,51	6,29	1,35
Aethyläther	7,89	6,10	1,29
Benzol	2,45	1,98	1,24
Toluol	1,71	1,31	1,31
Cumol	1,15	0,90	1,28
Chloroform	3,01	2,31	1,30
Tetrachlorkohlenstoff . .	0,21	0,17	1,24
Schwefelkohlenstoff . . .	0,33	0,26	1,27
			Mittel = 1,29

Das Verhältnifs der Löslichkeit zweier Isomeren in irgend einem Lösungsmittel ist demzufolge hiernach constant, oder doch nahezu constant; dasselbe also unabhängig von der Natur des Lösungsmittels.

Die Arbeit von E. v. Krasnicki[1]) über die Bestimmung der *Löslichkeit* von Calcium- und Baryum*salzen* der *Ameisensäure*, *Essigsäure* und *Propionsäure* ist auch in ein anderes Journal[2]) übergegangen.

Die Abhandlung von N. L. Sedlitzky[3]) über die *Löslichkeit* von *Salzen* der *Isovaleriansäure*, *Methyläthylessigsäure* und *Isobuttersäure*, welche im vorigen Bericht irrthümlicher Weise

[1]) JB. f. 1887, 185. — [2]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **96**, 734. — [3]) JB. f. 1887, 1735.

bei den Fettsäuren besprochen wurde, ist auch in der unten [1]) bezeichneten Quelle erschienen.

P. Keppich [2]) bestimmte die *Löslichkeit* einiger *Salze* der normalen *Capronsäure* und *Diäthylessigsäure*, und zwar nach der Methode von Raupenstrauch [3]) resp. den zwei von Diesem benutzten Methoden (Erwärmung resp. Abkühlung). Zur Darstellung einer völlig reinen Capronsäure wurde capronsaures Calcium in das Natriumsalz durch Natriumcarbonat verwandelt, letzteres portionenweise mit ungenügenden Mengen Schwefelsäure zersetzt und die derart erhaltenen jeweiligen Antheile freier Säure destillirt. Diese verwandelte Er sodann ins Silbersalz und fuhr im Uebrigen mit dieser Behandlung so lange fort, bis Anfangs- und Endfraction der in letzteres übergeführten Säure den für Capronsäure geforderten Silbergehalt zeigte. Zur Darstellung des reinen *capronsauren Silbers*, womit die Löslichkeitsbestimmungen begonnen wurden, benutzte Er Silberoxyd, von dessen Ueberschufs sich die Salzlösung leicht abfiltriren läfst. Dieses Silbercapronat zeigte die durch folgende Formel dargestellte Löslichkeit: $L = 0{,}07768 + 0{,}0008268\,t + 0{,}000031213\,t^2$, wenn t die Temperatur bezeichnet, und zwar wurde diese Löslichkeit berechnet mittelst der direct gefundenen Zahlen: 0,07768 bei 0°, 0,1574 bei 39° und 0,2885 bei 70°. Das normale *capronsaure Calcium* [4]) ergab: $L = 2{,}727 - 0{,}01475\,(T - 0{,}7) + 0{,}0002203\,(T - 0{,}7)^2$, berechnet aus den Daten: 2,727 bei 0,7°, 2,484 bei 38,5° und 2,847 bei 75°; das normale *capronsaure Baryum*: $L = 9{,}47 - 0{,}08975\,(T - 0{,}5) + 0{,}0014983\,(T - 0{,}5)^2$, berechnet aus: 9,47 bei 0,5°, 8,136 bei 33° und 9,714 bei 63°. — Die Zahlen endlich für die Salze der Diäthylessigsäure waren: *diäthylessigsaures Silber*: $L = 0{,}402 + 0{,}000847\,(T - 0{,}7) + 0{,}000038\,(T - 0{,}7)^2$, berechnet aus: 0,402 bei 0,7°, 0,494 bei 40° und 0,6651 bei 73,5°; sowie für *diäthylessigsaures Calcium*:

[1]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **96**, 746. — [2]) Monatsh. Chem. **9**, 589 bis 601; Wien. Akad. Ber. (II. b.) **97**, 563. — [3]) JB. f. 1885, 99 f. — [4]) Vgl. JB. f. 1873, 588 (Lieben und Rossi); siehe auch Lieben und Janecek, Ann. Chem. **187**, 128 f. (letztere Notiz ist in den JB. f. 1877 nicht übergegangen).

$L = 30,119 - 0,2617\ (T - 0,7) + 0,001498\ (T - 0,7)^2$, berechnet aus: 30,119 bei 0,7°, 21,152 bei 47,5° und 19,126 bei 71,5°. Die Löslichkeit von *diäthylessigsaurem Baryum*, welches sich erst aus der syrupdicken Lösung in starken Krusten ansetzt, die bei weiterem Trocknen verwittern, war eine so grofse, dafs von ihrer Bestimmung Abstand genommen werden mufste.

V. P. Michailow[1]) hat Seine[2]) Arbeiten über die Fällbarkeit von *Albuminlösungen* durch Salze nunmehr vom allgemein theoretischen Gesichtspunkte aus weiter verfolgt, resp. derartige *Lösungen* auf einen *Gleichgewichts*zustand geprüft. Er zeigte, dafs die *Sulfate* der Metalle der ersten (Mendelejeff'schen) Gruppe und deren Homologe, wenn sie in einer Menge von $^1/_{50}$ ccm gesättigter Lösung einem Gemisch von 5 ccm vierfach verdünnten Eiweifses mit 3 ccm 95 procentiger Essigsäure hinzugefügt werden, das Eiweifs fast momentan zur Gerinnung bringen, und rascher, als dies bei Nitraten und Chloriden der Fall ist. Bei verschiedenen Salzen der gleichen Säure hängt ihre eiweifsgerinnende Kraft vom Atomgewichte des Metalls der betreffenden Basis ab. Chloride werden nach Ihm leichter zersetzt als Nitrate resp. Sulfate und wird dies dadurch erklärt, dafs die Sulfate, namentlich die *sauren* Sulfate, die besten Eiweifsgerinner sind. — Auch die Zersetzbarkeit der aus *Tropäolin 00*[3]) und Säuren erhaltenen, verschiedenen Färbungen durch Lösungen von Salzen der Metalle der ersten und zweiten Gruppe (Mendelejeff'scher Anordnung) wurde von Ihm studirt; wobei Er fand, dafs, wenn eine einprocentige Lösung von *Essigsäure* oder *Milchsäure* zunächst mit einer 0,025 procentigen Tropäolinlösung orange gefärbt und danach mit den betreffenden Salzlösungen versetzt wurde, die resultirende Färbung am leichtesten durch Ammonsalze, sodann in abnehmender Reihenfolge durch Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Baryum-, chlorwasserstoffsaure, salpetersaure und endlich schwefelsaure Salze sich zerstören liefs.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1195 (Ausz.). — [2]) Vgl. z. B. JB. f. 1884, 1415 f.; f. 1885, 1990 f. — [3]) JB. f. 1884, 843.

P. de Heen[1]) bestimmte die Aenderung des *Reibungscoëfficienten fester Verbindungen* mit der *Temperatur*, und zwar mit Hülfe eines *Apparates*, der im Wesentlichen aus einem mit Oel gefüllten, langgestreckten, kupfernen Behälter bestand, durch dessen oberen Theil eine Röhre *a* lief, innerhalb welcher ein fester Körper (in Form eines Cylinders) *c* bewegt werden konnte. Diese Bewegung geschah mit Hülfe eines Gewichts, das über eine Rolle lief (ohne Reibung, nach einer besonderen Vorrichtung) und mittelst eines sehr dünnen Drahtes an dem zur Untersuchung kommenden Körper befestigt war. Zur Ausführung der Operation wird das Oel des Behälters auf eine bestimmte Temperatur gebracht, bei einem bestimmten Zeitmoment die Bewegung in Gang gesetzt und die Zeit, innerhalb welcher der Körper *c* die Röhre der Länge nach passirt hatte, gemessen. Bezeichnet man nun mit v die Geschwindigkeit des sich ohne Reibung bewegenden Cylinders *c* unter der Wirkung des Gewichtes P und mit v' diejenige mit der Reibung f, so besteht die Gleichung $P/(P-f) = v/v'$. Werden andererseits mit M resp. M' die Massen der Röhre *a* bezeichnet (innerhalb welcher die reibende Bewegung von *c* vor sich geht und deren Gewicht gleich P' ist) resp. des Gewichtes P, so hat man die Beziehung $v = g M/(M + M')$. Stellt sodann t die Zeit vor, welche *c* gebrauchte, um *a* der Länge nach zu durchlaufen, so ist $v' = l/t^2$, und man erhält, indem man für v und v' die Werthe einsetzt: $\frac{P}{P-f} = \frac{gM/(M + M')}{l/t^2} = \frac{gP/(P + P')}{l/t^2}$; woraus kommt: $f = P - [l(P + P')/gt^2]$. Die angestellten Versuche betrafen die Reibung von *Messing* auf Messing, *Glas* auf Glas und *Eisen* auf Messing; die Resultate derselben für die Temperaturen von 0 bis 300° sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

[1]) Belg. Akad. Bull. [3] 16, 57.

Temperaturen		0°	20°	50°	100°	150°	200°	25(
I. Messing auf Messing $P' = 105,95$ g; $P = 47,71$ g bis 250°; 82,41 g von 250 bis 300°	t =	2,20″	2,03″	1,78″	1,38″	0,98″	1,2″	1,34
	f_t/f_0 =	1,000	0,987	0,966	0,904	0,752	0,632	1,6(
II. Glas auf Glas $P' = 142,15$ g; $P = 34,70$ g	t =	1,24″	1,20″	1,14″	1,04″	0,95″	0,82″	1,1″
	f_t/f_0 =	1,000	0,971	0,926	0,828	0,637	0,480	0,89
III. Eisen auf Messing $P' = 93,40$ g; $P = 34,7$ g bis 200°; = 59,17 g von 250 bis 300°	t =	2,4″	2,3″	2,1″	1,84″	1,56″	1,31″	1,54
	f_t/f_0 =	1,000	0,995	0,982	0,958	0,919	0,862	1,63

l war in allen Fällen = 0,85 m; die höheren Gewichte für den Versuchen I. und III. mufsten deshalb gewählt werden mit dem niederen bei steigender Temperatur nicht mehr o werden konnte. Im Allgemeinen erhellt also aus den Resul dafs die Reibung sich vermindert, wenn die Temperatur s oberhalb 200° ist jedoch das Umgekehrte der Fall, welch scheinung indefs daher rühren dürfte, dafs die Molekülcom der Körper in ihre einzelnen Moleküle zerfallen („phénc de grippement“).

C. Barus [1]) schrieb eine Abhandlung wesentlich mechani Inhalts über die *Viscosität fester Körper* (*Stahl*, *Platin* u. welche mehrfach Bezug nimmt auf Seine [2]) Arbeit übe Härten von Stahl und die ferner die elektrischen und magneti Molekulareigenschaften der Verbindungen in ihrer Beziehun Viscosität (elastische Nachwirkung u. s. w.) erörtert. Sp Chemisches ist aus der Abhandlung nicht hervorzuheben.

Die Arbeit Desselben [3]) über das Ausglühen von h *Stahl* ist eine Ergänzung der obigen; auch hieraus können sp chemische Resultate nicht verzeichnet werden.

W. Müller-Erzbach [4]) hat weitere [5]) Untersuchungen den *Gleichgewichtszustand* mitgetheilt, welcher sich in der W

1) Sill. Am. J. [3] 36, 178 bis 208; Phil. Mag. [5] 26, 183 bis 21
2) JB. f. 1887: technische Chemie, S. 2518. — 3) Phil. Mag. [5] 26, 3 403. — 4) Zeitschr. phys. Chem. 2, 113. — 5) JB. f. 1887, 260 f.

.hme zwischen verdünnter *Schwefelsäure* und wasserhaltigen
n, wenn beide in einem verschlossenen Raume auf einander
n, einstellt. Ein solcher Gleichgewichtszustand wurde bereits
er Dissociation von Salzhydraten [1]) über concentrirter Schwefel-
von Ihm gefunden, und zwar bei mehreren, denen Er nun-
noch das *unterschwefligsaure Natrium* sowie das *essigsaure*
anreihte. Nach der früher [2]) erwähnten Methode sind fol-
e Werthe für die Spannung des Natriumthiosulfits erhalten
en:

emperatur	11,3°	11,5°	12,2°	11,4°	12,8°
elat. Spannung	0,265	0,25	0,24	0,26	0,25

Ausführung der Operation wurde nunmehr in eine 500 ccm-
he, welche durch einen eingefetteten Glasstöpsel verschliefsbar
ein weites Probirrohr mit 5,441 g unterschwefligsaurem Natron
ben und die Flasche zu einem Drittel mit Schwefelsäure
spec. Gewicht 1,442 (54,4 procentig) bei 16° angefüllt. Vor
Versuche hatte das Salz 0,82 Mol. Wasser durch Verdunsten
ren; an die concentrirte Säure gab es (aus dem Probirrohr)
4,7° in 24 Stunden 47 mg Wasser ab. Neben der obigen Schwe-
ure verlor nunmehr das Thiosulfit zwischen 11,2 und 12,5°
eben Tagen 7,6 mg Wasser; dasselbe besitzt aber nach Obigem
rhalb dieser Temperatur die relative Spannung von etwa
während diejenige der 54,4 procentigen Schwefelsäure 0,242
ägt, wie folgende Tabelle lehrt.

Specifisches Gewicht der verdünnten Schwefelsäure.

Spec. Gew.	Procent-gehalt	Temperatur	Relative Spannung
1,310	40,5	16,2°	0,54
1,392	49,3	9,8	0,32
1,401	50,2	8,8	0,31
1,439	54,1	14,7	0,245
1,447	54,7	15,6	0,24

[1]) JB. f. 1884, 131. — [2]) Daselbst.

Fügt man der Schwefelsäure Wasser bis zum spec. Gewicht 1,43 hinzu, so wird der Dampfdruck derselben bis 0,26 erhöht und bringt man jetzt das Thiosulfit daneben, so hält sich sein Gewicht drei Tage lang unverändert. Wird aber nun mit dem Wasserzusatz, d. i. Erhöhung des Dampfdruckes der Säure, fortgefahren, so tritt, wenn die Spannung derselben 0,30 erreicht hat, die umgekehrte Erscheinung ein: nicht das Salz, sondern die Schwefelsäure verliert Wasser und hatte sich das Gewicht von jenem nach 24 Stunden um 1 mg vergröfsert. Weiter fortgeführte Verdünnungen der Säure führten auch dem Salze mehr Wasser (wenn auch nur langsam) hinzu und selbst bei Erhöhung der Temperatur auf 41° nahm das Salz noch innerhalb sechs Stunden aus der Schwefelsäure 1,2 mg Wasser auf; erst bei einer Temperatur von ± 59° trat wieder der umgekehrte Procefs ein, so dafs das Salz innerhalb 17 Stunden 37 mg Wasser an die Schwefelsäure verlor. In diesem Zustande verharrte das Salz, nachdem es flüssig geworden, selbst bei nunmehr erfolgender Abkühlung und Erstarrung längere Zeit, so dafs es erst vom sechsten Tage an wieder aus der Atmosphäre der Schwefelsäure regelmäfsig Wasser aufnahm. Das Beharren der *Salze* im Zustande vorausgehender, leichterer Zersetzbarkeit, welches von Ihm [1]) insbesondere beim Kupfervitriol, sodann auch beim Natriumphosphat beobachtet wurde, tritt demnach beim *unterschwefligsauren Natrium* besonders deutlich hervor. — Die Versuche mit *essigsaurem Blei* sollten hauptsächlich die Thatsache aufklären, dafs (wie aus dem Vorstehenden erhellt) von dem Salze erst dann Wasser aufgenommen wird, wenn in der Atmosphäre desselben ein nicht unerheblicher Ueberdruck über die Dissociationsspannung erreicht ist. Das hierzu dienende Bleiacetat war ein innerhalb einer weiten Flasche verwittertes Präparat, so dafs von seinem Krystallwasser (im normalen Zustande) etwa 4 Proc fehlten. Dasselbe besafs gegenüber dem normalen Salz, dessen relative Spannung zu 0,34 gefunden wurde (als Maximalwerth bei 14,9°), folgende Tensionswerthe:

---

[1]) Vgl. die JB. f. 1884, 131 ausgezogene Abhandlung.

Temperatur	Relative Spannung	Temperatur	Relative Spannung
11,3°	0,36	11,4°	0,37
11,5	0,40	11,3	0,40
12,2	0,40	14,0	0,38
11,4	0,38	14,1	0,44
11,8	0,41		

liesem verwitterten Salz kamen resp. 8,317 und 6,607 g zur endung, und zeigte sich zwar, dafs jetzt die Reaction, einerler Wasserabgabe an die mehr und mehr verdünnte Schwefel-, andererseits der Wasseraufnahme aus letzterer, nach er-cher Verdünnung, regelmäfsiger und allmählicher verlief, dafs die beim Natriumthiosulfit beobachtete Erscheinung ıt, wonach auf eine relativ höhere Temperatur erhitzt werden e, um die Umkehrung der Reaction (Wasseraufnahme des s), zu erwirken. Bei dem Bleiacetat konnte im Gegentheil Umkehrung, nachdem es zuvor gegen eine Säure in der innung von 1,337 spec. Gewicht bei 9,3° keine Einwirkung gt hatte, schon zwischen 18 und 19° constatirt werden, so beim fortgesetzten Erwärmen auf 26° bereits 2,4 resp. 3,6 mg er vom Salz innerhalb zwölf Stunden abgegeben wurden. dem Abkühlen blieb jedoch dann das Gewicht des Salzes iner Durchschnittstemperatur von 15,4° drei Tage lang undert und auch durch Abkühlen auf 11,5° wurde es nicht er. Dafs demnach eine derartige Temperaturänderung (von ıf 11,5°) vorgenommen werden konnte, ohne eine Reaction wirken, innerhalb welcher Wärmegrenzen natürlich das Salz verschiedene Spannung hat, zeigt nichtsdestoweniger, dafs eine Verbindung mit abnorm hoher Dissociationsspannung, as Bleiacetat, durch einen Ueberdruck in seiner Atmosphäre für die erneute Wasseraufnahme wieder fähig gemacht n kann. — Endlich wendete Er sich gegen eine Ansicht Varburg und Ihmori, welche [1]) in Ihren Versuchen über

[1]) JB. f. 1886, 158 f.

die Dampfspannung der Wasserhaut den im Vergleich zu einer Kochsalzlösung geringeren Dampfdruck derselben auf Steinsalz zurückführten auf die chemische Anziehung geringer Mengen von in dem Steinsalz vorhandenem Chlormagnesium. Er führte eine entsprechende Versuchsreihe für die Dampfspannung von *Kochsalzlösungen* aus, welche zeigte, dafs selbst Zusätze von bis zu 20 Proc. an Magnesiumsalz auf diese Dampfspannung von so gut wie keiner Einwirkung waren.

Eine Abhandlung von Demselben[1]) über den *Krystallwasser*gehalt der *Alaune* richtet sich gegen eine Arbeit von Lescoeur und Mathurin[2]), welche die Werthe für den *Dampfdruck* des *Kalialauns* wesentlich von Seinen[3]) Ergebnissen abweichend gefunden hatten. Jene bedienten sich indefs der barometrischen Messungsmethode, während Ersterer den Dampfdruck mittelst einer Schwefelsäure von bestimmter Spannung mafs, welche nunmehr bis zu einer gewissen Grenze resp. Erhöhung ihrer Spannung das Krystallwasser des Alauns anzog. Danach verlor dieser (3,129 g) über Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,6297, deren statisch gemessene Spannung 0,067 bei 16°, resp. 0,064 bei 35° (nach Regnault) beträgt, eine entsprechende Menge Wasser (13 mg bei 37 bis 39° in 15 Stunden, sodann 3,5 mg bei 27 bis 28° in 24 Stunden), während eine bis zum spec. Gewicht 1,607 verdünnte Schwefelsäure mit der Spannung 0,085 kein Wasser mehr aus dem Alaun anzog. Umgekehrt nahm der so entwässerte Alaun erst aus einer Schwefelsäure mit der Spannung 0,25 und darüber, und zwar erst innerhalb der Temperatur 22 bis 27° Wasser auf. — Müller-Erzbach kommt daher zum Schlufs, dafs die eigentliche *Dissociationsspannung* der krystallwasserhaltigen Salze durch die statische Methode nicht bestimmt werden könne, vielmehr nur der Ueberdruck, der an Wasserdampf vorhanden sein mufs, damit derselbe vom Salze gebunden werde.

A. Étard[4]) hat für folgende *Sulfate* die Eigenschaft constatirt, dafs ihre *Löslichkeit* mit wachsender Temperatur nicht

---

[1]) Ber. 1888, 3538. — [2]) Dieser JB.: anorgan. Chemie. — [3]) Dieser JB.: Thermochemie (Dissociation). — [4]) Compt. rend. 106, 206, 740.

gelmäfsig zunimmt, sondern dem Natriumsulfat analog bis zu
ier gewissen Temperaturgrenze wächst, um darüber hinaus
der abzunehmen. Diese Grenze liegt bei den *schwefelsauren*
zen des *Cadmiums*, *Zinks*, *Mangans* und *Eisens* unterhalb
°, bei den übrigen der untersuchten Verbindungen oberhalb
er Temperatur. *Schwefelsaures Zink* löst sich bei -5^0 in
ı molekularen Verhältnifs $ZnSO_4:24\,H_2O$; bei 81^0 ist dasselbe
$SO_4:8{,}9\,H_2O$; so dass, wenn Y die Löslichkeit bezeichnet, die-
e zwischen den Grenzen -5 und $+81^0$ wird: $Y^{-5^0}_{+81^0} = 27{,}6$
$0{,}2604\ t$. Von 81^0 jedoch an ist eine Abnahme der Löslichkeit
constatiren, gemäfs der Fomel $Y^{81^0}_{175^0} = 50{,}0 - 0{,}2244\ t$, so dafs
180^0 der Gehalt der Lösung an Salz der gleiche ist wie bei
°. Diese Löslichkeitsabnahme oberhalb 81^0 giebt sich kund
ch die Abscheidung eines Salzes in harten, porcellanartigen,
Wasser unlöslichen Krystallen, der Formel $ZnSO_4.2\,H_2O$.
schwefelsaures Mangan fand sich das Verhältnifs $MnSO_4$
H_2O bei -8^0; sodann $MnSO_4:9\,H_2O$ bei 57^0; innerhalb
ser Temperaturgrenzen wird mithin die Löslichkeit dieses
zes $Y^{-8^0}_{+57^0} = 30{,}0 + 0{,}2828\ t$. Von 57^0 an setzt sich ein Salz
Formel $MnSO_4.H_2O$ in sehr harten, porcellanartigen, rosa-
benen, in Wasser unlöslichen Krystallen ab und entspricht
ı da an bis 150^0 die Löslichkeit der Gleichung $Y^{57^0}_{150^0} = 48{,}0$
$0{,}4585\ t$, so dafs bei 161^0 dieselbe gleich Null wird. In der
at zeigte sich auch dem entsprechend, dafs eine auf 180^0 er-
zte Mangansulfatlösung gar kein Salz mehr enthielt. Für
wefelsaures Kalium fand sich zwischen 0 und 163^0 die Löslichkeits-
ichung repräsentirt durch $Y^{0^0}_{163^0} = 7{,}5 + 0{,}1070\ t$; von da an
nmt freilich die Löslichkeit des Salzes nicht zu, aber ebensowenig
. Die Lösung wird dann durch das molekulare Verhältnifs
$SO_4:28{,}0\,H_2O$ repräsentirt, und zwar bis zu 220^0, oberhalb
lcher Temperatur kein Versuch mehr gemacht wurde. *Schwefel-
ures Eisen* zeigt die Eigenthümlichkeit, dafs seine Löslichkeit
eimal die Richtung ändert; sie wächst, bleibt constant und
lt nunmehr wieder, ehe sie gleich Null wird. Der ganze Procefs
lzieht sich zwischen -2 und $+156^0$, und zwar wächst zunächst
Löslichkeit rapide bis 65^0, so dafs man als molekulares Ver-

hältnifs hat $FeSO_4 : 59,1\, H_2O$ bei -2^0, sowie $FeSO_4 : 14,0\, H_2O$ bei 65^0. Die Löslichkeitsgleichung ist daher $Y_{+65^0}^{-2^0} = 13,5 + 0,3784\, t$. Zwischen 65 und 98^0 bleibt diese Löslichkeit constant gleich dem letzteren Verhältnifs: $FeSO_4 : 14\, H_2O$. Oberhalb 98^0 tritt dann rapide Abnahme ein, so dafs die Gleichung besteht: $Y_{156^0}^{98^0} = 37,5 - 0,6685\, t$. Für $t = 156^0$ ist $Y = 0$. *Schwefelsaures Cadmium* löst sich zwischen 0 und 68^0 gemäfs $Y_{68^0}^{0^0} = 35,7 + 0,2160\, t$ mit dem molekularen Verhältnifs $CdSO_4 : 20,8\, H_2O$ bei 0^0 und $CdSO_4 : 11,3\, H_2O$ bei 68^0. Jenseits 68^0 bis 200^0 wird die Löslichkeit gleich $Y_{200^0}^{68^0} = 50,6 - 0,3681\, t$, welche Formel für $t = 207^0$ $Y = 0$ giebt. — *Schwefelsaures Magnesium* zeigt das Löslichkeitsverhältnifs $MgSO_4 : 25,8\, H_2O$ bei 0^0 und $MgSO_4 : 7\, H_2O$ bei 123^0, wonach die Gleichung gilt: $Y_{123^0}^{0^0} = 20,5 + 0,2276\, t$. Bei 123^0 besitzt mithin die Lösung die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes. Danach hat man $Y_{190^0}^{123^0} = 48,5 - 0,4403\, t$, also eine Löslichkeitsabnahme, die bei 233^0 $Y = 0$ setzt. *Schwefelsaures Lithium* gab folgende Daten: $Y_{-10,5^0}^{-20^0} = 18,5 + 0,8421\, t$, sodann $Y_{+100^0}^{-10,5^0} = 26,5 - 0,0274\, t$, also eine, wenn auch sehr langsame Abnahme der Löslichkeit zwischen den letzteren Grenzen. Man kann daher die letztere für diese Temperaturen nach dem Verhältnifs $Li_2SO_4 : 18,3\, H_2O$ zur Darstellung bringen. Für *schwefelsaures Rubidium*, dessen Löslichkeit bis jetzt nicht bekannt war, wurden folgende Daten beobachtet: $Rb_2SO_4 : 40,9\, H_2O$ bei 0^0 und $Rb_2SO_4 : 21,3\, H_2O$ bei 49^0. Innerhalb dieses Intervalls ist $Y_{49^0}^{0^0} = 26,5 + 0,2959\, t$. Oberhalb 49 bis 170^0 gilt sodann $Y_{170^0}^{49^0} = 41,0 + 0,0661\, t$. *Selensaures Kalium*, dessen Löslichkeit ebenfalls bis jetzt unbekannt war, gab $Y_{+100^0}^{-20^0} = 52,0 + 0,0250\, t$. Bei 0^0 besteht das Verhältnifs $K_2SeO_4 : 11,3\, H_2O$. Endlich fand Er noch für *Selenigsäureanhydrid* $Y_{+36^0}^{-3^0} = 45,0 + 0,7692\, t$. — Der Procefs der *Löslichkeit* der in Rede stehenden Sulfate [1]) kann nach Ihm mit demjenigen der Aetherification verglichen werden, da offenbar anfangs (dem Stadium der Zunahme) eine bestimmte Menge

---

[1]) Vgl. auch die Löslichkeit der früher untersuchten Salze: JB. f. 1884, 128 f.

asser ausgeschieden wird, welche eine neue Portion Salz zu en vermag; später, nachdem das Maximum erreicht ist, tritt umgekehrte Zustand (der Verseifung) ein, es setzt sich Salz und das Wasser nimmt mehr und mehr an der Feststellung s allgemeinen Gleichgewichtszustandes Theil, in welchem das : es nicht mehr von Neuem zu binden vermag.

W. A. Shenstone und J. Tudor Cundall[1]) untersuchten den lufs der Temperatur auf die Zusammensetzung und Löslichdes *Calciumsulfathydrats* und des *Calciumoxydhydrats*, speciell Erörterung der Fragen, ob allgemein Hydratbildung bei der ıng von *Salzen* stattfinde, ob bei höherer Temperatur wirklich ösung bestehende Hydrate in eben dieser Lösung zersetzt den u. s. w. Was zunächst die Entwässerung des wasserigen Calciumsulfats (*Gyps*) betraf, so zeigte sich, dafs Ihre ersuchungen nicht besonders mit denjenigen von Hannay[2]) reinstimmten, weil sie durch die Beobachtung kleiner Aendegen das Gesammtverhalten des Körpers gegenüber den früheren bachtungen verändert fanden. Der Gyps, $CaSO_4 . 2 H_2O$, rde von Ihnen selbst bereitet und innerhalb eines mit zwei gen Hälsen versehenen Glaskolbens (welche letztere etwas aswolle enthielten) der Einwirkung von trockener Luft aussetzt, und zwar bei 70°, 100° und 150° resp. dunkler Rothgluth, weilig bis zur Gewichtsconstanz. Ein zweites Experiment wurde fast gleicher Weise mit „*Selenit*" (ebenfalls Calciumsulfat, $SO_4 . 2 H_2O$) ausgeführt und sind die gemeinschaftlichen Resulte in folgender Tabelle enthalten.

Temperatur	Gesammtverlust in Proc. aus künstlichem Gyps	Gesammtverlust in Proc. aus Selenit
70°	20,67	19,99
100	20,89	—
150	21,07	20,45
unkle Rothgluth	—	20,67

[1]) Chem. Soc. J. 53, 544. — [2]) In der JB. f. 1877, 139 ausgezogenen ndlung.

Da die Formel $CaSO_4 . 2H_2O$ 20,9 Proc. Wassergehalt erfor
so ist demnach schon bei 70° dieses Salz beinahe auszutrock
bei der gleichen Temperatur ist ferner die Löslichkeit desse
erheblich geringer als bei 35°, wobei es wahrscheinlich
Maximum der Löslichkeit besitzt. Dafs auch schon bei 40°
Gyps in trockener Luft Wasser verlieren kann, ergab ein and
Versuch, wonach etwa 3 Proc. desselben bei dieser Temper
innerhalb 144 Stunden entwichen. Hannay (l. c.) dagegen h
aus Seinen Experimenten geschlossen, dafs dieses Sulfat erst
118° an merklich Wasser verliere. Ein analoges Resultat e
sich nach Ihnen auch für *Selenit*, welcher bei 70° in trockener
nach 36 Stunden statt der obigen Zahl 20,14 Proc. Wasser ve
während er in gleicher Temperatur nach 3 Stunden nur 0,94 P
nach 15 Stunden jedoch schon 9,73 Proc. (also fast die Hä
Wasser abgegeben hatte. Der gleiche Körper verlor jedoch se
bei 100°, wenn gewöhnliche, d. h. nicht besonders getrock
Luft im langsamen Strome über ihn strich, nach 3 Stunden
0,04, nach 9 Stunden 0,85, nach 15 Stunden 8,30, nach 24 S
den 14,69 und nach 39 Stunden erst 14,93 Proc. Wasser. End
zeigte sich noch, dafs auch „Selenite" der gleichen Zusamm
setzung, aber verschiedener Herkunft, sich nicht gleich, w
unter sich, noch gegenüber künstlichem Gyps, bei höherer T
peratur verhalten. Folgende Tabelle giebt die betreffenden D
für 100° in Procenten Wasser.

Zeit	Künstlicher Gyps	Selenit *T*	Selenit *M*
2 Stunden	4,3	1,3	1,0
4 „	15,0	7,8	5,8
6 „	15,8	11,5	10,0
8 „	15,8	13,8	12,8

Allgemein kann man hiernach also sagen, dafs das *Hydrat*
Calciumsulfat in trockener sowohl als auch feuchter Luft we
beständig ist, als bisher angenommen wurde. Es scheint mi
dafs diese Verbindung aus Molekularaggregaten von gr

Stabilität besteht, so dafs ihre Dissociation erst allmählich von statten gehen kann. Es scheint ferner die verminderte Löslichkeit des Sulfats für heifses Wasser, gegenüber demjenigen von 35° nicht minder aus seiner Eigenschaft hervorzugehen, verschiedene Hydrate zu bilden. — Was endlich das Verhalten von *Calciumhydroxyd* betrifft, so constatirten Sie, dafs dasselbe, nach dem Trocknen bei 16° in kohlensäurefreier Luft, wenn es nunmehr längere Zeit hindurch innerhalb eines trockenen Luftstromes der (allmählich ansteigenden) Temperatur von 70 bis 150° ausgesetzt wurde, nur 0,3 Proc. Hydratwasser verlor. Zugleich fanden Sie gegenüber den geläufigen Ansichten, dafs das Kalkhydrat in heifsem resp. überhitztem Wasser weniger löslich sei als in kaltem. Mit Hülfe des früher [1]) erwähnten Platinrohres (Glas erschien bei dem Versuch als unzweckmäfsig, wegen der Angreifbarkeit desselben durch Kalk) ergab sich die Löslichkeit von 1 Thl. in 3081 Thln. Wasser bei 150°, dagegen von 1 Thl. in 640 Thln. desselben bei 19°.

Die Arbeit von J. H. van't Hoff [2]) über die Rolle des *osmotischen Druckes* in der Analogie zwischen *Lösungen* und *Gasen* ist im Auszuge auch in andere Zeitschriften [3]) übergegangen.

P. Duhem [4]) hat in einer erneuten Abhandlung über den *osmotischen* Druck [5]) die Angriffe gegen die Sätze van't Hoff's [6]) zurückgenommen und leitete Er ferner folgende Regeln auf Grund der Lehre vom thermodynamischen Potential ab: Der Druck p', welcher auf eine *Salzlösung* ausgeübt werden mufs, um dieselbe bei der Temperatur T mit Wasser unter dem Drucke p im osmotischen Gleichgewicht zu erhalten, hat denjenigen Werth, für welchen die Potentialfunction des Wassers im Inneren der Lösung gleich der Potentialfunction des reinen Wassers unter dem Drucke p wird. Besteht zwischen einer Lösung und reinem Wasser osmotisches Gleichgewicht, so mufs der Druck in ersterer

[1]) Tilden und Shenstone, JB. f. 1885, 104. — [2]) JB. f. 1887, 189. — [3]) Phil. Mag. [5] 26, 81; in ganz kurzen Umrissen auch Chem. News 57, — [4]) Ann. Phys. Beibl. 12, 312. — [5]) JB. f. 1887, 191. — [6]) Daselbst, 9 f.

gröſser sein wie der im Wasser und muſs ferner mit der Concentration wachsen. *Isotonische*[1]) Lösungen haben bei gleicher Temperatur nahezu gleiche *Dampfspannungen*, sowie auch gleiche *Gefrierpunkte*[2]).

Die Arbeit von Gouy und G. Chaperon[3]) über das *osmotische Gleichgewicht* ist ausführlich in der unten angegebenen Quelle[4]) mitgetheilt.

H. de Vries[5]) hat Seine[6]) Versuche über die *isotonische Concentration* unter dem Titel: „*osmotische* Versuche mit lebenden *Membranen*“ ausführlich mitgetheilt. Er machte jedoch in dieser Mittheilung noch auf einige Beziehungen des isotonischen Coëfficienten zu anderen physikalischen Eigenschaften der betreffenden Verbindungen aufmerksam und stellte demzufolge aus der Abhandlung von Tammann[7]) über die Dampftensionen von Lösungen die von Diesem gefundenen Daten für die molekulare Erniedrigung der Dampfspannung, sowie die nach Raoult[8]) bestimmte molekulare Gefrierpunktserniedrigung mit den isotonischen Coëfficienten zusammen, folgender Tabelle gemäſs:

Substanz	Isotonische Coëfficienten × 100	Molekulare Erniedrigung	
		des Gefrierpunkts × 10	der Dampfspannung × 1000
Glycerin	178	171	—
Invertzucker	181	185	—
Rohrzucker	188	193	—
Aepfelsäure	198	187	178
Weinsäure	202	195	188
Citronensäure	202	193	197
Schwefels. Magnesium	196	192	156
Salpeters. Kalium	300	308	267
Salpeters. Natrium	300	337	296

1) de Vries, JB. f. 1884, 115 f. — 2) Vgl. Tammann, diesen JB., S. 271 f. — 3) JB. f. 1887, 187. — 4) Ann. chim. phys. [6] 13, 120. — 5) Zeitschr. phys. Chem. 2, 415. — 6) JB. f. 1884, 115 f.; siehe auch diesen JB., S. 211 ff. — 7) Dieser JB., S. 185 ff. — 8) JB. f. 1885, 41 f., 97 f.

Substanz	Isotonische Coëfficienten × 100	Molekulare Erniedrigung	
		des Gefrierpunkts × 10	der Dampfspannung × 1000
Chlorkalium	287	336	313
Chlornatrium	305	351	330
Chlorammonium	300	348	313
Essigs. Kalium	300	345	331
Oxals. Kalium	393	450	372
Schwefels. Kalium . . .	391	390	351
Weins. Kalium	399	363	388
Chlormagnesium	433	488	513
Chlorcalcium	433	466	517
Citronens. Kalium . . .	501	—	499

Hiernach würden also Lösungen gleicher *osmotischer Kraft* auch gleiche molekulare *Gefrierpunkts*erniedrigung und die gleiche *Dampfspannung* besitzen. — Ferner ergaben sich Beziehungen zwischen dem isotonischen Coëfficienten und dem *Leitungsvermögen*. Da nach Arrhenius[1]) die Moleküle der in Wasser gelösten Stoffe bei entsprechender Verdünnung zum grofsen Theile dissociirt sind, eine solche Dissociation aber nur die Elektrolyte erleiden können, so sind offenbar die letzteren es, welche die Ausnahmen der van't Hoff'schen [2]) Gesetzmäfsigkeit für den osmotischen Druck vorstellen. Wenn nun die isotonischen Coëfficienten (deren Einheit etwa einem Grammmolekül auf 10 Liter entspricht) das Mafs für den osmotischen Druck geben (bei den Temperaturen 10 bis 15° und den entsprechenden isotonischen Concentrationen), so läfst sich mit Hülfe dieser Zahlen nach jener Dissociationstheorie der Grad der *Dissociation* der entsprechenden Moleküle berechnen. Denn es ist hiernach für Elektrolyte in verdünnter wässeriger Lösung der osmotische Druck nicht den in der Volumeinheit gelösten Molekülen, sondern proportional der Summe der nicht dissociirten Moleküle und der

[1]) JB. f. 1887, 265. — [2]) JB. f. 1887, 189.

Ionen. Zur Durchführung einer derartigen Berechnung sind die isotonischen Coëfficienten auf eine andere Einheit, nämlich auf 100 für einen Nichtleiter umgerechnet. In folgender Tabelle sind die betreffenden Zahlen gegeben, wobei zu bemerken ist, dafs die Zahlen für Aepfelsäure, Weinsäure und oxalsaures Kalium den Angaben von Arrhenius[1]) entnommen sind.

Substanz	Concentration in Aeq.	Summe d. Mol. u. Ionen, berechnet aus dem		Differenz	Anzahl der dissociirten Moleküle
		isotonischen Coëfficienten	elektrischen Leitungsvermögen		
I. *Nichtleiter.*					
Glycerin	—	100	100	—	0
Invertzucker	—	106	100	— 6	0
Rohrzucker	—	101	100	— 1	0
II. *Leiter.*					
Aepfelsäure	—	111	107	— 4	7
Weinsäure	—	113	111	— 2	11
Schwefels. Magnesium	0,4	110	135	+ 25	35
Salpeters. Kalium	0,13	169	180	+ 11	80
Salpeters. Natrium	0,13	169	173	+ 4	73
Chlorkalium	0,2	169	184	+ 15	84
Chlornatrium	0,16	171	182	+ 11	82
Chlorammonium	0,13	169	185	+ 16	85
Essigs. Kalium	0,13	169	181	+ 12	81
Oxals. Kalium	—	221	232	+ 11	66
Schwefels. Kalium	0,2	219	234	+ 15	67
Chlormagnesium, Chlorcalcium	0,18	243	246*)	+ 3	73

*) NB. Leitungsvermögen von $BaCl_2$.

Die Uebereinstimmung in den betreffenden Zahlen ist zwar keine durchgängig gute, indefs können die gefundenen Gröfsen doch

[1]) In der JB. f. 1887, 265 ausgezogenen Abhandlung.

allgemein als Stütze gelten für den Satz, dafs der osmotische Druck von der Summe der nicht dissociirten Moleküle und der Ionen bestimmt wird; die erhebliche Abweichung für Magnesiumsulfat ist nicht aufgeklärt. — Endlich versuchte Er, ausgehend von der offenbar zulässigen Annahme, dafs Lösungen, welche zur gleichen osmotischen Gruppe gehören, eine gleiche Anzahl Moleküle in der Volumeinheit enthalten, auch das *Molekulargewicht* der betreffenden Substanzen, durch Vergleichung mit dem bekannten Molekulargewicht eines anderen, natürlich osmotisch analogen Körpers, zu bestimmen. Auf diese Weise fand Er für das Molekulargewicht der *Raffinose* eine Zahl (595,7), welche mit der von Loiseau[1]) und Scheibler[2]) gegebenen (594, entsprechend $C_{18}H_{32}O_{16}.5H_2O$) leidlich übereinstimmt, indem Er constatirte, dafs eine Lösung von 5,957 procentiger krystallisirter Raffinose isotonisch mit einer solchen war, welche 0,1 Mol. Rohrzucker im Liter enthielt; die Raffinoselösung enthielt mithin also selbst nahezu 0,4 Mol. pro Liter.

G. Tammann[3]) schrieb eine Abhandlung über die *Osmose durch sogenannte Niederschlagsmembranen*[4]), in welcher Er Untersuchungen über *„isosmotische“ Lösungen* brachte, d. h. solche, zwischen welchen keine Osmose statthat, und zwar nach van't Hoff[5]) deshalb nicht, weil dieselben gleiche *Dampfspannungen* besitzen. Zu dem Ende bediente Er sich eines *Schlierenapparates*, dessen Handhabung im Original des Eingehenden beschrieben wurde. Hier genüge es, hervorzuheben, dafs, wenn die von der Membran eingeschlossene Lösung eine geringere Dampfspannung besitzt, als die die Zelle umgebende Lösung, mithin der osmotische Strom in die Zelle geht, dafs man dann auf halbdunklem Grunde einen dunklen Streifen zu Boden fliefsen sieht. Wird aber nun die erstere Lösung erheblich verdünnt, und zwar mehr verdünnt als die umgebende Lösung, so geht der osmotische Strom aus der Zelle heraus und man sieht nunmehr die dunkel erscheinenden,

---

[1]) JB. f. 1876, 872. — [2]) JB. f. 1885, 1751. — [3]) Ann. Phys. [2] 34, 299 bis 315. — [4]) Traube, Arch. Anat. Physiol. 1867, 87 (in den JB. nicht übergegangen). — [5]) JB. f. 1887, 189.

specifisch leichteren Streifen der verdünnten Lösung umgekehrt sich erheben. Der „isosmotischen Concentration" entspricht nun offenbar ein Bild, welches zwischen diesen beiden Erscheinungen liegt. Die verwendeten Niederschlagsmembranen bestanden aus Ferrocyankupfer, sowie theils auch aus Ferrocyanzink. Sie wurden natürlich aus den Ingredienzien (Kupfersulfat resp. Zinksulfat) durch Eintropfen in Ferrocyankalium innerhalb der zu untersuchenden Lösung direct bereitet. Es ergab sich nun zunächst, dafs folgende Stoffe selbst gegen die Richtung des osmotischen Stromes die Ferrocyankupfermembran zu durchdringen vermögen: *Chlorkalium*, *salpetersaures Kalium*, *Harnstoff*, *Aethylalkohol*, *Aethyläther*, *Propylalkohol* und *Essigsäure-Aethyläther*; dafs aber umgekehrt die Ferrocyankupfermembran gegen die Richtung des osmotischen Stromes undurchdringbar ist für: *Chlorbaryum*, *schwefelsaures Ammon*, *schwefelsaures Kalium*, *Rohrzucker*, *Traubenzucker*, *Salicin*, *Isobutylalkohol* und *Chloralhydrat*. Zur Bestimmung der isosmotischen Concentrationen dienten Lösungen folgender Substanzen, welche sämmtlich mit Kupfersulfat und Ferrocyankalium, zum Theil auch aufserdem (für Rohrzucker und Salicin) mit letzterem und Zinksulfat zusammengebracht wurden: *schwefelsaures Magnesium*, *Rohrzucker*, *Salicin*, *Aethylalkohol*, *Harnstoff*, *Propylalkohol*, *Aethyläther*, *Isobutylalkohol*, *Essigsäure-Aethyläther*, *Chloralhydrat* und *Ammoniumsulfat*. Als Resultat fand sich nun allgemein, dafs, wenn die gelösten Stoffe *nicht flüchtig* sind und daher die Dampfspannung als Mafs der Molekularbewegung im Lösungsmittel betrachtet werden kann, dafs dann den isosmotischen Lösungen solcher Stoffe gleiche *Dampfspannungen* zukommen; sind diese jedoch flüchtig (wie im vorliegenden Falle Aethylalkohol, Propylalkohol u. s. w.), so entsprechen den isosmotischen Concentrationen gleiche Dampfspannungen nicht. Die isosmotischen Lösungen flüchtiger Stoffe besitzen aber offenbar deshalb gleiche Gefrierpunkte, weil in je zwei Lösungen die Gleichheit der Bewegungszustände des gelösten Körpers einerseits für das feste und andererseits für das flüssige Lösungsmittel anzunehmen ist. Sind also allgemein (für flüchtige und nicht flüchtige Verbindungen) die Gefrierpunkts- und Spann-

niedrigungen einer Lösung proportional der Quantität gleichen Mengen des Lösungsmittels gelösten Stoffes, so Quotienten aus den *molekularen Gefrierpunktserniedri-*) zweier Lösungen gleich denjenigen aus den isosmoti- oncentrationen derselben. Die Richtigkeit dieser Voraus- wurde für folgende, tabellarisch zusammengestellte Stoffe n,. welche die Quotienten der molekularen Gefrierpunkts- gung des einzelnen Körpers (Raoult'sche Zahlen), divi- ch diejenige des Ferrocyankaliums, enthält. Mit diesen en sind diejenigen der isosmotischen Concentrationen nzahl der in 1000 g Wasser gelösten Grammmoleküle) nd = 0,3 verglichen.

Substanz	Quotienten der molekularen Gefrierpunkts-erniedrigungen	Quotienten der isosmotischen Concentrationen	
		$n = 1$	$n_1 = 3$
. Ammon . . .	0,8	0,75	0,80
Kupfer. . . .	1,0	0,82	0,98
upfer	0,7	0,69	0,66
fer	1,0	0,90	1,00
. Magnesium .	0,4	0,33	0,37
. Zink	0,4	0,40	0,34
. Kupfer . . .	0,4	0,41	0,36
ohol	0,4	0,45	0,45
er	0,4	0,40	0,40
. . . .	0,4	0,42	—
drat	0,4	0,46	0,45
. . . .	0,4	0,45	—
. . . .	0,4	0,50	—

rierpunkt einer *Ferrocyankaliumlösung* für *m* (Menge des Thln. Wasser gelösten wasserfreien Salzes) = 1 betrug mmann —0,12 bis —0,13°.

oult, in der JB. f. 1882, 102 angeführten Abhandlung.

L. V. Chabry[1]) beschrieb ein neues Verfahren zum Studium der *Diffusion* von *Säuren*, darin bestehend, dafs ein gegen das obere Ende hin mit einem Hahn versehenes, unten offenes Glasrohr mit einer wässerigen Lösung von *Orceïn* gefüllt und danach mit dem offenen Ende in die zu untersuchende Säure getaucht wird. An der Farbenverwandlung (von Blau in Roth) läfst sich dann der Fortschritt der Diffusion genau erkennen. Um das Niveau, von welchem aus die jeweiligen Diffusionshöhen zu zählen sind, unbeweglich zu machen, wird die Orceïnlösung durch Gelatine verdickt. Es wurde gefunden, dafs das Wandern der Grenzschicht in weiten Grenzen unabhängig sei von den Dimensionen des Apparates und der Schwere, sowie nur abhängt von der Temperatur und Concentration der Säure. Die Gültigkeit des Fick'schen[2]) Gesetzes ergab sich nur als angenähert richtig.

A. v. Obermayer[3]) hat in Fortsetzung resp. Ergänzung Seiner früheren[4]) Abhandlungen eine Arbeit über die *Diffusion* von *Gasen* veröffentlicht, in welcher Er zum Schlusse kam, dafs nicht, wie es etwa den früheren Ergebnissen nach scheinen könnte, der Diffusionscoëfficient eine veränderliche, sondern vielmehr eine constante Gröfse sei. Er fügte sodann eine Berechnung der Querschnittssummen in der Volumeinheit (Q_u) der Moleküle: *Wasserstoff*, *Sauerstoff*, *Luft*, *Kohlenoxyd*, *Methan*, *Kohlensäure*, *Stickoxydul* und *Aethylen* bei, die in der folgenden Tabelle nebst den mittleren Weglängen (λ), woraus sie gefunden wurden, verzeichnet sind. Es sind ferner dort verzeichnet: unter Q'_u die von O. E. Meyer (Theorie der Gase) berechneten Querschnittssummen der Moleküle, ferner die aus den Diffusionscoëfficienten (k) Kohlensäure-Wasserstoff-Sauerstoff berechneten Werthe Q_k und endlich diejenigen von Q'_k, welche unter Annahme des Werthes für die Querschnittssumme des Moleküls der *Kohlensäure*: $Q'_k = 40\,800$ umgerechnet sind. Letztere Zahl ist unter der Voraussetzung gewonnen, dafs den dreiatomigen Molekülen CO_2 und N_2O nicht nur gleiches Molekulargewicht, sondern auch gleiche Reibungscoëfficien-

[1]) Ann. Phys. Beibl. 12, 446; Ber. (Ausz.) 1888, 423. — [2]) JB. f. 1855, 7. — [3]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 546 bis 577. — [4]) JB. f. 1880, 64; f. 1882, 82; f. 1883, 102 f.

ten sowie gleiche Diffusionsgeschwindigkeit zukommen. In den Ausdrücken Q_μ und Q'_μ bedeutet μ den Reibungscoëfficienten, welcher nach einer Correction des von Schneebeli[1]) gefundenen Werthes von Ihm (v. Obermayer) für *Luft* gleich 0,0001705 gesetzt wurde[2]).

Gase	λ	Q_μ	Q'_μ	Q_k	Q'_k
Wasserstoff	0,0900146	12 100	9 500	14 500	11 200
Sauerstoff	079	22 400	16 700	25 200	21 300
Luft	074	23 900	17 700	26 400	23 100
Kohlenoxyd	073	24 200	18 000	26 300	25 000
Methan	056	31 600	20 800	29 100	29 600
Kohlensäure	050	35 400	26 000	35 800	40 800
Stickoxydul	049	36 100	26 000	35 900	40 800
Aethylen	037	47 800	30 400	40 400	43 300

Die Uebereinstimmung zwischen den unter Q_μ, Q_k und Q'_k verzeichneten Werthen ist also eine leidlich gute.

Die Abhandlung von S. H. Burbury[3]) über die *Diffusion* der *Gase* ist eine Erwiderung an Tait[4]) über den gleichen Gegenstand[5]).

J. D. R. Scheffer[6]) veröffentlichte eine Fortsetzung Seiner[7]) *Diffusions*versuche. Dieselben wurden nunmehr mit den entsprechenden wässerigen *Lösungen* nach der zweiten Methode von Graham[8]) für die freie Diffusion durchgeführt und bediente Er sich zu dem Ende eines *Apparates*, mittelst dessen eine Theilung der Flüssigkeit in gleiche Raumtheile möglich war, ohne am Ende des Versuchs eine Mischung der Flüssigkeitsschichten befürchten zu müssen. Dieser Apparat bestand aus zwei Theilen, zunächst einer Glasflasche von 90 ccm Inhalt, deren unterer Theil cylindrisch, ungefähr 4 cm weit und 6,5 cm hoch war. Auf derselben safs eine Pipette, die mit ihrer engen Röhre durch

1) JB. f. 1885, 68; dort ist im Citat 5) statt JB. f. 1876 zu lesen: JB. f. 1875. — 2) Vgl. die früheren Untersuchungen v. Obermayer's, JB. f. 1875, 31 ff.; f. 1876, 42 ff. — 3) Phil. Mag. [5] 25, 129. — 4) Daselbst, S. 38. — 5) Vgl. JB. f. 1887, 192. — 6) Zeitschr. phys. Chem. 2, 390; Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 123 (Ausz.) — 7) JB. f. 1882, 88 ff.; f. 1883, 106 ff. — 8) JB. f. 1861, 62.

einen hohlen, luftdicht auf der Flasche befindlichen Glasstöpsel ging, welcher letztere eine im stumpfen Winkel erst auf-, dann abwärts gebogene Glasröhre trug. Die Pipette war mit einem Hahn, einem oberen und einem unteren Theilstrich versehen und berührte beim Gebrauch mit ihrer Röhre den Boden der Flasche. Für jeden Versuch brachte Er in die Flasche das dreifache Volum der Pipette an Wasser, füllte letztere sodann mit der zu untersuchenden Lösung, sog in derselben eine ganz kleine Luftsäule auf, setzte sie nunmehr, nach Verschlufs des Hahnes, auf die Flasche und brachte das Ganze in den Keller, so lange, bis die Flüssigkeit die Temperatur der Umgebung angenommen hatte. Sodann liefs Er langsam die Flüssigkeit aus der Pipette bis zum unteren Theilstrich unter das Wasser treten; später, nach Beendigung der Diffusion, nahm Er dann die Theilung des Inhalts der Flasche auf die Weise vor, dafs Er die Pipette wieder mit der zu untersuchenden Lösung bis zum oberen Theilstrich füllte, diese nunmehr so lange in die Flasche einströmen liefs, bis die Flüssigkeit in derselben das Ende des seitlichen Röhrchens erreicht hatte, den Hahn der Pipette schlofs, diese wiederum bis zum oberen Theilstrich füllte und danach durch erneutes Oeffnen des Hahnes so viel Flüssigkeit aus der Flasche verdrängte, als dem Inhalt der Pipette zwischen den zwei Theilstrichen entsprach, d. h. also ein Viertel des Ganzen. Derart wurden drei gesonderte Schichten abgehoben und in diesen die jeweiligen Mengen des diffundirten Salzes bestimmt. Die in die vierte (letzte) Schicht übergegangene Menge wurde aus der Differenz berechnet. Aus den im Original des Ausführlichen mitgetheilten Tabellen, welche hier auszüglich nicht gebracht werden können, ist der Diffusionscoëfficient k nach Stefan[1]) berechnet; Folgendes sei allgemein daraus hervorgehoben: Der Diffusionscoëfficient von *Salzsäure*lösungen, deren Zusammensetzung zwischen den Grenzen $HCl.4{,}5\,H_2O$ ($k = 2{,}93$ bei $11{,}5^0$) und $HCl.10\,H_2O$ ($k = 1{,}86$ bei 0^0) liegen, steigt mit der Concentration stark an; dieses Ansteigen mit der Concentration hat auch bei schwächeren Lösungen statt.

1) JB. f. 1878, 46.

jedoch derart, dafs der Einflufs der Verdünnung um so schwächer wird, je verdünnter die betreffende Lösung schon ist. Concentrirte Salzsäurelösungen diffundiren viel leichter in weniger concentrirte als in Wasser, welche Thatsache durch die Hypothese erklärt wird, dafs die concentrirten Lösungen wasserfreie Salzsäure-Moleküle, die verdünnteren aber Molekularverbindungen von Salzsäure- mit Wasser-Molekülen sind. Mit *Salpetersäure* wurden ähnliche Beobachtungen gemacht: k für $HNO_3 . 1{,}9\,H_2O$ war 2,08 bei 7°; für $HNO_3 . 5\,H_2O = 2{,}05$ bei 8°; für $HNO_3 . 16{,}5\,H_2O = 1{,}54$ bei 6°. Für *Schwefelsäure* ergab sich nur eine geringe Schwankung mit der Concentration: $k = 1{,}07$ für $H_2SO_4 . 18{,}8\,H_2O$ und $= 1{,}04$ für $H_2SO_4 . 686\,H_2O$; analog war es mit *Essigsäure*: $k = 0{,}73$ für $C_2H_4O_2 . 46\,H_2O$ bei 13° und $= 0{,}78$ für $C_2H_4O_2 . 208\,H_2O$. *Oxalsäure* ergab: $k = 0{,}71$ für $C_2H_2O_4 . 135\,H_2O$ bei 7,5° und $= 0{,}81$ für $C_2H_2O_4 . 720\,H_2O$ bei 9,5°. *Wein-* und *Traubensäure* verhielten sich in Lösung gleich; es fand sich k (Weinsäure) $= 0{,}37$ für $C_4H_6O_6 . 155\,H_2O$ als auch $C_4H_6O_6 . 417\,H_2O$ bei 5° und k (Traubensäure) $= 0{,}39$ für $C_4H_6O_6 . 155\,H_2O$ sowie $= 0{,}38$ für $C_4H_6O_6 . 487\,H_2O$ bei der gleichen Temperatur. Folgende Körper, deren Diffusionsconstanten mit der Concentration sich kaum änderten, zeigten in verdünnter Lösung und bei niederer Temperatur (4 bis 13,5°) folgende Werthe für k: *Citronensäure* 0,32 bis 0,34; *Ammoniak* 1,05 bis 1,06; *Natron* 1,04 bis 1,05; *Kali* 1,63 bis 1,68; *essigsaures Natrium* 0,82; *kohlensaures Natrium* 0,43 bis 0,45; *oxalsaures Natrium* 0,50 bis 0,53; *weinsaures Natrium* 0,42; *Calciumchlorid* 0,68 bis 0,75. *Salpetersaures Silber* zeigte indefs gröfsere Schwankungen: es war $k = 0{,}41$ für $AgNO_3 . 10{,}6\,H_2O$ bei 6,5° und $= 0{,}81$ für $AgNO_3 . 435\,H_2O$ bei 3,5°. Als allgemeines Resultat wäre endlich noch hervorzuheben, dafs der *Diffusionscoëfficient* sich mit der Concentration ändert, jedoch derart, dafs er bei einer Gruppe von Verbindungen zu-, bei einer anderen damit abnimmt. Diese Aenderung ist, wie oben schon hervorgehoben, molekularen Wirkungen zuzuschreiben (Bildung von *Molekülverbindungen* zwischen Substanz und Wasser). Von einer „Diffusionsconstante“ im eigentlichen Sinne kann daher nicht mehr die Rede sein.

J. M. van Bemmelen[1]) hat eine Reihe von Arbeiten über *colloïdale Hydroxyde* von Metalloïden resp. Metallen geliefert[2]), aus welchen Folgendes zu entnehmen ist. Nach einer längeren Einleitung (32 Seiten), die fast nur Bekanntes enthält und in der Er sich u. A. gegen die Auffassung wendete, als ob die Colloïd-Hydrate im eigentlichen Sinne in einem Lösungsmittel sich lösen könnten, während sie in Wahrheit nur gleichmäfsig aufgequollen darin suspendirt sind; sowie auch allgemein über die Art der Abscheidung einer Gallerte resp. eines Colloïds, ihre Zersetzung durch Temperaturerhöhung (die graduatim vor sich geht), sowie endlich ihre Umwandlung in krystallisirte Verbindungen (die durch Alkali, Mineralsäuren sowie auch Kohlensäure bewirkt werden kann) sich erging — gab er die Beschreibung resp. Darstellungsmethode folgender einzelner Colloïde an: colloïdales *Kieselsäurehydrat* wurde sowohl a) nach Seinen früheren[3]) Angaben (Ausfällen durch Säure aus gelöstem kieselsaurem Alkali), sowie b) nach Grimaux[4]) aus Kieselsäure-Methyläther, ferner durch Einwirkung von Wasser auf c) Siliciumchlorid sowohl als auch d) Siliciumfluorid erhalten. Diese Hydrate fand Er sämmtlich verschieden sowohl in der Zusammensetzung als resp. im Verhalten an freier Luft oder in höherer Temperatur. Die Gallerten a und b haben freilich den gleichen Gehalt an Krystallwasser, wenn sie durch eine rasche Pressung ausgetrocknet wurden ($\pm$ 4 H_2O), ferner auch in diesem Zustande die gleiche Dampftension; jedoch verlieren sie bei höherer Temperatur in ungleichmäfsiger Weise diesen Wassergehalt, so dafs z. B. unterschiedlich von b der Gehalt des Wassers von a sehr erheblich schwankte, je nachdem es (auf 100° und darüber) in feuchter oder in trockener Luft erhitzt wurde; in feuchter Luft verlor dieses Hydrat (a) fast gar kein Wasser, während b einen gleichmäfsigen Verlust nach beiden Methoden zeigte. Die Gallerten c und d besitzen die gleiche Dampfspannung, wenn sie nur 1,8 bis 2,3 Mol. Wasser (durch

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 37 bis 118. — [2]) Vgl. die Arbeiten von Carnelley u. Walker (Austrocknen der Hydroxyde durch Wärme), diesen JB.: anorganische Chemie; ferner Winssinger, diesen JB., S. 286 ff. — [3]) JB. f. 1879, 229. — [4]) JB. f. 1884, 147 f.

Absorption an feuchter Luft bei 15°) enthalten. Diese Spannung vermindert sich in dem Mafse, als sie dieses Wasser verlieren und wird = 0, wenn die Zusammensetzung der Hydrate wird: für a = $SiO_2 . 0,26 H_2O$, für b = $SiO_2 . 0,36 H_2O$, für c = $SiO_2 . 0,3 H_2O$, für d endlich gleichfalls $SiO_2 . 0,3 H_2O$ und zwar dann, wenn sie in einem trockenen Raume über Schwefelsäure gestellt werden. Die Gallerte a, welche das Wasser am leichtesten absorbirt, verliert nicht minder dasselbe am leichtesten, während b sich als die beständigste Gallerte erwies, allerdings verbunden mit Einbufse ihres Absorptionsvermögens für 100°, welches letztere bei a mit dieser Temperatur nicht geändert wird; d endlich bildet die voluminöseste Gallerte und kann sie an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur die geringste Menge Wasser zurückhalten. Werden die Colloïde a, b und c stark erhitzt (innerhalb eines Hempel'schen Ofens), so verlieren sie ihr Absorptionsvermögen für Wasser gänzlich, während d dasselbe noch etwas beibehält und demzufolge bei 15° innerhalb eines mit Wasserdampf gesättigten Raumes noch etwas davon aufnimmt. — Von colloïdalem *Thonerdehydrat* wurden folgende Modificationen untersucht resp. dargestellt: a″, eine solche Gallerte, welche aus einer Chloraluminiumlösung durch Ammoniak ausfällt, sowie durch längeres Waschen gereinigt und an der Luft getrocknet wird; a′ eine solche, die aus sehr verdünnter Lösung (entsprechend 1 g Al_2O_3 in 1 Liter) auf gleiche Weise zu erhalten, sodann rasch zu waschen und gleichfalls an der Luft zu trocknen ist; dieselbe entsprach nach dem oberflächlichen Trocknen der Formel $Al_2O_3 . 5,5 H_2O$. Ferner wurden noch die Gallerten b und c dargestellt, jene durch Kochen von a″ während 24 Stunden mit vielem Wasser, diese durch Hinlegen von a″ unter Wasser während sechs Monate, sowie (wie auch b) späteres Trocknen an der Luft. Die Zusammensetzung der *völlig* an der Luft sowie bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Körper war: für a′ = $Al_2O_3 . 4,3 H_2O$, für a″ = $Al_2O_3 . 4,45 H_2O$, für b = $Al_2O_3 . 4,4 H_2O$; letztere Formel zeigte auch c. Trotz dieser so gut wie identischen Zusammensetzung sind doch die Körper dadurch verschieden, dafs sie (bei 15°) inmitten eines mit Wasserdampf gesättigten, resp. eines durch

Schwefelsäure getrockneten Raumes, resp. endlich an der Lu
bei 100° sich verschieden verhalten, d. h. ungleiche Meng
Wasser aufnehmen oder abgeben. Ganz ähnlich findet diese u
gleiche Wasserabgabe zwischen den Temperaturen 140 und 30
statt, allerdings mit der Ausnahme, dafs zwischen 250 und 30
ein ziemlich gleichmäfsiger Wasserverlust eintritt, nach welche
die *Hydrate* sämmtlich die ungefähre Zusammensetzung Al_2
. H_2O besitzen. Allgemein wurde auch wahrgenommen, dafs die
Verlust zwischen den Temperaturen 15 bis 300° völlig gleic
mäfsig anstieg, so dafs die Bildung eines bestimmten, einfach
Hydrates dabei nicht wahrzunehmen war. Jedoch ist hervorz
heben, dafs die Gallerte c, nachdem sie (nach dem Erhitzen
ein halbes Jahr unter Wasser gelegen hatte, so ziemlich d
Formel $Al_2O_3 . 3 H_2O$ entsprach und nunmehr leidliche Beständi
keit zeigte. Für b wurde zwar, nach dem eintägigen Steh
über Schwefelsäure, ein Gehalt von 1,99 und nach einer Stun
in der Temperatur von 100° ein solcher von 1,85 H_2O gefund
allein man darf aus ersterer Zahl keine Existenz eines Hydrat
$Al_2O_3 . 2 H_2O$ folgern, weil ein Gleichgewichtszustand auf die
nicht erreicht war. Nach neuntägigem Stehen über Schwefelsä
entsprach der Wassergehalt 1,6 H_2O und nach sechsstündig
Erhitzen auf 100° 1,4 H_2O; danach blieb das Gewicht aug
scheinlich constant. In dem Mafse ferner, als ein Colloïd du
Erhitzen Wasser abgiebt, wird es weniger löslich in Säuren o
Alkalien, verbleibt ein solches (wie das *Colloïd* c) längere Z
unter Wasser, so verliert es seine Löslichkeit in Salpetersä
und Salzsäure völlig[1]). Auch das Absorptionsvermögen für Was
sowie umgekehrt die Fähigkeit, es innerhalb eines trocke
Raumes zurückzuhalten, verliert sich in dem Mafse mehr u
mehr, als das Colloïd bei niederer oder höherer Tempera
getrocknet resp. erhitzt war. So nahm das Colloïd a', welc
nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $Al_2O_3 . 2{,}3 H$
zeigte, hiernach bei 15° in einer feuchten Atmosphäre so
Wasser auf, als der Formel $Al_2O_3 . 4{,}4 H_2O$ entsprach, und

[1]) Vgl. Tommasi, JB. f. 1880, 287.

a'' = $Al_2O_3 . 1{,}8\,H_2O$ (nach dem Trocknen bei 100°) entstand
'n gleicher Weise das gleiche Hydrat; *a'* gab aber nunmehr in
inem trockenen Raume 1,4 H_2O ab (bis zu $Al_2O_3 . 2{,}6\,H_2O$),
ährend das Hydrat $Al_2O_4 . 4{,}4\,H_2O$ aus *a''* durch dieselbe Pro-
dur zu $Al_2O_3 . 1{,}8\,H_2O$ wurde. Wenn aber *a'* bei 300° die
ısammensetzung $Al_2O_3 . 0{,}9\,H_2O$ gewonnen hatte, so entstand
der feuchten Atmosphäre daraus nicht mehr das obige Hydrat
- $4{,}4\,H_2O$), sondern $Al_2O_3 . 3{,}3\,H_2O$, und dieses wurde darauf in
m Trockenraume zu $Al_2O_3 . 1{,}3\,H_2O$. — Die *Aluminiumgallerte*
sorbirt nicht nur Säuren, Basen und Salze aus der Lösung,
s welcher es gefällt wurde, sondern nicht minder im ge-
inigten und getrockneten Zustande. Es wurde derart consta-
t, dafs durch Schütteln dieser reinen und trockenen Gallerte
it einer Lösung von Kaliumsulfat (1 : 10) 100 Moleküle derselben
5 Mol. K_2SO_4 absorbirt hatten. Bei gröfserer Concentration, aber
cht mit ihr proportional, wurden auch noch gröfsere Mengen
lz aufgenommen. — Im Gegensatz zu der unbestimmten Zu-
mmensetzung der obigen, mittelst Ammoniak aus Chloraluminium-
ıung erhaltenen Hydrate constatirte Er, dafs das *Thonerdehydrat*,
lches sich aus der alkalischen Lösung einer solchen Gallerte
tweder freiwillig oder durch gelinde Einwirkung von Kohlen-
ıre abscheidet, ein wirkliches Hydrat der Formel $Al_2O_3 . 3\,H_2O$
, welches bereits von Bonnsdorff[1]) beschrieben wurde. Das-
be liefs sich zweckmäfsig mittelst Kohlensäure erhalten, sowie
rch Auswaschen reinigen; es ist mikrokrystallinisch sowie
groskopisch, andererseits aber beständig bis 170°, und erst
erhalb der letzteren Temperatur, etwa von 180° anfangend,
setzt es sich derart, dafs zunächst das *Hydrat* $Al_2O_3 . 3\,H_2O$
tsteht, wenn bei 200° 20 Stunden hindurch erwärmt wurde.
ischen 200 und 225°, resp. bei längerem Erhitzen auf letztere
mperatur bildet sich dann ein neues *Hydrat* mit der Formel
$l_2O_3)_2 . H_2O$; um dieses letztere indefs von genauer Zusammen-
zung zu erhalten, mufs man bis 300° erhitzen. Bei 320° und
über dissociirt sich auch dieses wieder unter erneuter Wasser-

---

1) Pogg. Ann. 27, 275 (1834).

abgabe. Dieses normale Hydrat ist bei gewöhnlicher Temperatur in starken Säuren unlöslich, es löst sich indefs langsam in kochender Chlorwasserstoffsäure; von den entsprechenden Colloïden unterscheidet es sich wesentlich dadurch, dafs es keine gelösten krystallinischen Substanzen (Salze u. s. w.) absorbirt, welches durch einen besonderen Versuch an Kaliumsulfat erwiesen wurde. Es gelang nicht, dasselbe aus dem Colloïd c darzustellen, obschon das letztere, wenn es sechs Monate hindurch in einem trockenen Raume (über Schwefelsäure?) lag, die Formel $Al_2O_3 . 2,9 H_2O$ zeigte; denn dieses Hydrat erwies sich weder krystallinisch, noch auch bei 170° beständig; im Gegentheil zersetzte es sich schon bald oberhalb 100° und entsprach es bei 170° dann ungefähr der Formel $Al_2O_3 . 2 H_2O$. — Anschliefsend an Obiges untersuchte Er nunmehr die Colloïde der *Zinnsäure*. Wird Zinnchlorid mit Wasser versetzt, so bilden sich je nach der Menge des letzteren zunächst basische Zinnchloride verschiedener Zusammensetzung, aus welchen sich dann die gallertartigen Zinnoxydhydrate mittelst Alkali gewinnen lassen. Um dies zu erreichen, ist es jedoch vortheilhaft, vorsichtig, resp. anfangs nicht völlig und zwar in verdünnter Lösung zu neutralisiren, damit man nunmehr durch Dialyse das entstandene Salz entfernen, ehe die Gallerte zur Abscheidung kommt (Graham[1]), und diese daher später rein ausfällen kann. Wird dieselbe dann im oberflächlich an der Luft getrockneten Zustande mit Kali in verschiedenen molekularen Verhältnissen zusammengebracht, so erkennt man, dafs zwar eine geringe Menge des letzteren (1 Mol.) eine gröfsere Menge trockener Gallerte (10 Mol. und mehr) zu lösen vermag, allein dafs die so entstehende Lösung vom umgebenden Wasser bald wieder zersetzt wird; nimmt man jedoch auf 100 Mol. Gallerte 12 bis 13 Mol. Kali, so löst sich Alles auf und bleibt längere Zeit hindurch klar, vorausgesetzt, dafs man bei gewöhnlicher Temperatur sowie in Concentrationen von 1 Mol. Kali auf 7 bis 50 Mol. Zinnsäure gearbeitet hat. Hiernach läfst sich sagen, dafs eine bestimmte einfache Verbindung von *Zinnoxyd* (Zinnsäure) und Kali auf die

[1]) JB. f. 1864, 175 f.

Weise nicht entsteht, resp. nicht in Lösung existirt, vielmehr complexe Molekularaggregate, welche mit der Temperatur und der Concentration variiren. Scheidet sich dann die Gallerte aus der Lösung ab, so bilden sich zwar einfachere Verbindungen von Zinnoxyd und Alkali, aber auch diese sind mit Temperatur und Concentration veränderlich. Dagegen entsteht eine chemische *Verbindung* der Formel $SnO_2 . K_2O . 3 H_2O$ resp. $SnO_2 . Na_2O . 3 H_2O$, wenn man die colloïdale Lösung der Gallerte in Alkali nach der Verdünnung verdampft. Nicht nur mit Alkali, sondern auch mit Salzsäure, Schwefelsäure, sowie auch Ammoniak, Salpeter- und Weinsäure lassen sich aus dem colloïdalen Zinnoxyd Verbindungen erhalten; dieselben werden jedoch beim Verdünnen oder durch Erhitzen der Lösung zersetzt. Er erinnerte ferner an eine Beobachtung von Barfoed [1]), wonach verdünnte salzsaure Zinnoxydlösungen mit Schwefelwasserstoff eine weisse, colloïdale Fällung geben, welche nach Ihm (van Bemmelen) eine unbestimmte Verbindung von *Zinnsäure* mit *Schwefelwasserstoff* ist; sowie an eine Arbeit von Löwenthal [2]), welcher durch *Kaliumferrocyan* aus einer Lösung von $SnO_2 . 2 HCl$ ein colloïdales Präcipitat, bestehend aus gleichen Molekülen *Zinnsäure* und dem Cyanür, erhalten hatte. Van Bemmelen constatirte der letzteren Angabe gegenüber, dafs auch 10 Mol. Zinnsäure-Gallerte mit 1 Mol. Ferrocyanür eine flockige Abscheidung geben. — Die nach obiger Darstellung aus alkalischer Lösung durch Dialyse bereitete *Zinnsäure-Gallerte* besitzt die gleiche Eigenschaft als diejenigen Gallerten, welche durch eine Modification aus dem Chlorid (durch Einwirkung von Calciumcarbonat oder Dialyse der sauren Lösungen) entstehen, sie wird mit a^{α} bezeichnet. Dieselbe erscheint im trockenen Zustande noch amorph bei einer 750 fachen Vergröfserung. Hiervon unterschieden ist eine andere Substanz (a^{β}), welche durch Einwirkung von Kohlensäure auf die alkalische Lösung des Zinnoxyds entsteht; dieselbe ist von körniger Beschaffenheit, und in Folge dessen leichter auszuwaschen wie die Gallerte, sie scheint bei 750 facher Vergrösserung ebenso wenig krystallinisch,

[1]) JB. f. 1867, 267 ff. — [2]) JB. f. 1859, 198.

sondern nur körnig; sie ist ferner noch hygroskopisch, sowi von unbestimmter Zusammensetzung, welche letztere sich nac der Bereitungsweise richtet. Bereitet man sie 1) durch eine Strom Kohlensäure, so enthält sie im oberflächlich getrocknete Zustande 2,7 Mol. Wasser, der Atmosphäre ausgesetzt 2,5 Mol und endlich innerhalb eines feuchten Raumes 3,3 Mol.; wird si 2) durch langsame Einwirkung einer trockenen Atmosphäre vo Kohlensäure gewonnen, so enthält sie ± 3 Mol. Wasser, nachde sie oberflächlich getrocknet wurde. Stellt man sie 3) durc Einwirkung gewöhnlicher Luft dar, so erhält man eine Verbin dung, die, der Atmosphäre ausgesetzt, 1,84 Mol. Wasser einschliefs Das Colloïd, welches im oberflächlich getrockneten Zustand ± 3 Mol. Wasser enthält, besitzt eine Tension, welche ungefäh derjenigen des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur gleich ist enthält es nur noch 1 Mol. Wasser (durch Austrocknen bei 15 innerhalb eines trockenen Raumes), so ist seine Tension gleic Null. Auch bei diesen Verbindungen ist analog den obige colloïdalen Hydraten beim allmählichen Austrocknen resp. beir Erhitzen eine constante Dampfspannung bei irgend einer be stimmten Zeit oder Temperatur nicht zu beobachten; Hydrate eine bestimmten einfachen (chemischen) Zusammensetzung, etwa $SnO_2 . 3 H_2O, SnO_2 . 2 H_2O, SnO_2 . H_2O$, sind daher auf diesem Wege nich zu erhalten. — Er erging sich dann des Längeren über die so genannte *Metazinnsäure*, von welcher Er gleichfalls feststellte, da ein Körper dieser Art mit einem bestimmten einfachen Wasser gehalt *nicht existire*, sondern dafs auch die aus dieser, als eine „besonderen Modification" der Zinnsäure, gewonnenen Hydrat nichts Anderes sind als colloïdale Verbindungen; es scheint freilic das Colloïd der Zinnsäure (beim Erhitzen resp. innerhalb eine austrocknenden Raumes) etwas beständiger zu sein, wie das de „Metazinnsäure", weil jenes das Wasser schwieriger verlier sonst aber ähneln die beiden Colloïde sich durchaus. — Sodan experimentirte van Bemmelen mit dem colloïdalen *Eisenoxy hydrat*, welches entweder nach Graham durch Dialyse des basis essigsauren Eisensalzes, oder nach Pean de St. Gilles[1]) d

[1]) JB. f. 1855, 401.

basischen Nitrats oder endlich nach Grimaux[1]) mittelst Zersetzung des Eisenoxydäthylates durch Wasser erhalten wurde. Die zunächst entstehenden colloïdalen Lösungen setzen durch Einwirkung von Salzen, von Schwefelsäure, Kohlensäure (Grimaux l. c.) eine rothbraune Eisenoxyd-Gallerte ab; Essigsäure coagulirt dieselbe nicht, dagegen wird die mittelst des Aethylats bereitete Lösung schon durch Stehenlassen während einiger Zeit zur Coagulation gebracht. Die so erhaltenen Gallerten sind sowohl unter sich als auch von demjenigen colloïdalen Eisenoxydhydrat verschieden, welches aus einem Ferrisalz durch Alkali oder auch Ammoniak ausgefällt wird. Letzteres Hydrat differirt auch, je nachdem die Temperatur oder die Concentration der Lösungen bei seiner Bereitung verschieden waren; auch ändert es später nach dem Auswaschen und Reinigen, je nachdem es unter Wasser aufbewahrt, mit diesem erhitzt oder getrocknet wurde, seine Molekularaggregation. Diesen braunen Hydraten gegenüber sind die gelben Hydrate[2]) der Formel $Fe_2O_3 . H_2O$ und $Fe_2O_3 . 2 H_2O$ beständiger, indefs nicht minder colloïder Natur. Das braune, aus einer Oxydlösung durch Ammoniak gefällte *Eisenoxydhydrat* enthielt nach dem Verweilen inmitten einer mit Wasserdampf gesättigten Luft 6,2 Mol. Wasser, in gewöhnlicher Luft (über ein Jahr) 4,0 bis 4,1 Mol., in einem trockenen Raume bei 100° nach vier Stunden 1,17, nach 22 Stunden noch 0,96 Mol. Man darf hiernach also dafür die Formel $Fe_2O_3 . H_2O$ schreiben, obschon es nichtsdestoweniger nach Ihm defshalb zu den Colloïden zu rechnen ist, weil es sich nach Verlauf von sechs Jahren viel unbeständiger erwies. Erhitzte Er nunmehr dieses Hydrat auch nur fünf Stunden lang bei 100°, so fand Er eine Zusammensetzung desselben, entsprechend $Fe_2O_3 . 0{,}45 H_2O$; ferner zersetzt es sich (wenn frisch bereitet) langsam und stetig zwischen 100 und 300°, ohne dafs ein fixer Punkt gefunden werden konnte. Auch das gelbe Hydrat gab in analoger Behandlung keine constanten Daten; es verhielt sich ähnlich, wenn auch nicht völlig dem rothbraunen Hydrat analog. Bei 200° und

---

1) JB. f. 1884, 924. — 2) JB. f. 1879, 248.

darüber zeigen beide eine ähnliche Zusammensetzung, entsprechend $Fe_2O_3 . 0,34\,H_2O$ (rothbraunes Hydrat) resp. $Fe_2O_3 . 0,38\,H_2O$ (gelbes Hydrat) bei 200° und $Fe_2O_3 . 0,28\,H_2O$ resp. $Fe_2O_3 . 0,24\,H_2O$ bei 270°. — Endlich untersuchte Er noch *colloïdales Chromoxyd*[1], welches aus einem Chromoxydsalz durch Alkali oder Ammoniak gefällt wird und das am zweckmäfsigsten nach Siewert[2]) als bläuliche Masse zu erhalten ist, durch Einwirkung von Ammoniak auf eine verdünnte Lösung von Chromoxydsalz, da das mittelst Alkali gefällte Colloïd alkalihaltig ist. Den Angaben von Siewert gemäfs wies auch van Bemmelen darin 7 Mol. Wasser nach, nämlich nach dem Verweilen innerhalb eines trockenen Raumes bei ± 15°. Schon bei 45° aber, an der Luft nach einigen Stunden, enthielt es nur 5,9, bei 100° nach drei Stunden 5,2, bei 150° nach zwei Stunden 3,2 und bei 200° nach fünf Stunden 2,3 Mol. Wasser, wonach es nunmehr schmutziggrün aussah. Die noch weiter in ähnlicher Art damit angestellten Versuche zeigten auf das Deutlichste, dafs auch dieses Hydrat eine bestimmte Zusammensetzung innerhalb einiger weiteren Temperaturgrenzen nicht besitzt. Ansteigend von 15° bis auf 280° erhitzt, konnte nirgends ein fester Punkt für ein bestimmtes Hydrat beobachtet werden.

C. Winssinger[3]) veröffentlichte Untersuchungen über den *colloïdalen Zustand*, die Er zunächst auf eine Reihe von *Sulfiden* erstreckte, von welchen letzteren bereits eine Anzahl in colloïdaler Form bekannt waren[4]). Um nunmehr andere derartige Sulfide zu erhalten, verfuhr Er zunächst nach den über das colloïdale Kupfersulfür (l. c.) gemachten Angaben. Indefs stellte sich dabei heraus, dafs, da die Sulfide mit dem Schwefelwasserstoff (welcher zur Ueberführung in den Colloïdalzustand dient) sich mehr oder weniger stark contrahiren, nur dann eine zuversichtliche Bildung des

[1]) Krüger, Berzelius' JB. 25, 153 (1845); Löwel, Chem. Centr. 1845, 560; Lefort, JB. f. 1847 u. 1848, 414; Fremy, daselbst. — [2]) JB. f. 1861, 242. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 15, 390 bis 406. — [4]) Schulze, JB. f. 1883, 512 f. (Schwefelantimon); Spring resp. Wright, daselbst, S. 397 (Schwefelkupfer, -zinn und -eisen); Prost, JB. f. 1887, 537 (Schwefelcadmium).

Colloïdes statthatte, wenn diese Contraction langsam eintrat, weil die letztere gerade zur leichten Bildung von Krystallen führt. Es wurde daher entweder a) dafür gesorgt, dafs das niederzuschlagende Sulfid in genügend verdünnter Lösung bereitet wurde, damit durch Dialyse die fremden Stoffe weggeschafft werden konnten, ehe die Contraction überwiegend wurde, oder b) derart verfahren, dafs gar keine coagulirende Substanz (Säuren oder Salze) zugegen sein konnte, z. B. mittelst Einleiten von Schwefelwasserstoff in ein in Wasser suspendirtes Oxyd. Auf die Weise wurden im colloïdalen Zustande erhalten: *Schwefelquecksilber*, aus einem Quecksilbersalz mittelst Auswaschen des Niederschlages durch Decantation und sodann Suspension des letzteren in Wasser, wodurch man Schwefelwasserstoff leitet. Man erhält eine schwarze, im verdünnten Zustande braune, durchsichtige Lösung, die grünlichbraunen Reflex zeigt. Man kann diese Lösung kochen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, dann filtriren und über einen Monat unzersetzt aufbewahren. *Schwefelzink* entsteht zweckmäfsig in dieser Form durch Schwefelwasserstoff aus dem Oxydhydrat, welches letztere durch Ammoniak gefällt und kalt durch Decantation gewaschen war; man kann es jedoch auch aus dem frisch bereiteten Sulfid, gleichfalls durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff (in wässeriger Suspension), bereiten. Man erhält das neue Sulfid dann als wenig opalisirende Flüssigkeit, die durch ein Salz oder eine Säure sogleich gefällt wird, jedoch nur kurze Zeit ohne Ueberführung in gewöhnliches Sulfid gekocht werden kann, welches letztere beim verlängerten Kochen ausfällt. Leitet man jedoch, nachdem dieses ausgefallen, von Neuem Schwefelwasserstoff unter Aufschlämmen des Präcipitats hinzu, so erhält man wiederum eine colloïdale Lösung von Schwefelzink. Letzteres erwies sich als von gleicher Zusammensetzung (also nicht etwa als Sulfhydrat), sowohl in colloïdaler Lösung als nach dem Ausfällen, da es sich herausstellte, dafs der Schwefel- resp. Zinkgehalt der Lösung (nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch *kurzes* Kochen) der Zusammensetzung des daraus durch verlängertes Kochen gefällten Schwefelzinks durchaus entsprach. Der Schwefel der Lösung mufste zweckmäfsig

derart mit Chlor oxydirt werden, dafs dieses bis zum Eintritt der Chlorfarbe eingeleitet, und nun erst zur Vollendung der Oxydation das Material für die Chlorentbindung selbst eingetragen wird. Letztere darf auch nicht heftig sein, damit der zu oxydirende Schwefel sich nicht coagulirt und nunmehr der Oxydation sich entzieht; geschieht dies dennoch, so ist dieselbe in alkalischer Lösung weiter zu führen. Ferner wurde noch folgendes Experiment mit der *colloïdalen Schwefelzink*lösung ausgeführt. Dieselbe kam in vier Gefäfse je unter eine Glocke. Neben das erste wurde Schwefelsäure, neben das zweite eine Lösung von Bleioxydkali gestellt; das dritte stand innerhalb seiner Glocke im luftleeren Raume, die unter der vierten Glocke befindliche Lösung endlich diente als unverändertes Beobachtungsmaterial. Nach 24 Stunden trübten sich die Lösungen 1 und 3, und trat sodann die Fällung ein. Die Lösung 2 hielt sich 10 Tage lang, obschon während dieser Zeit durch die Bleilösung sämmtlicher überschüssiger Schwefelwasserstoff absorbirt war. Die vierte, unter der mit Luft gefüllten Glocke stehende Lösung war dagegen nach 16 Tagen unverändert. Dafs die Lösungen 1 und 3 sich rasch zersetzten, lag lediglich an der raschen Verdampfung (durch die Schwefelsäure resp. das Vacuum). — Mit *Schwefelwolfram* stellte Er folgende Versuche an. Wenn man eine Lösung von sulfowolframsaurem Natrium mit etwas mehr Säure versetzt als nöthig, um das Trisulfid in Freiheit zu setzen, so entsteht eine Lösung, welche zwar ihre Farbe von Orangeroth in Dunkelblau ändert, ohne sich jedoch zu trüben oder etwas abzuscheiden. Das Sulfid bleibt daher colloïdal gelöst und läfst sich dasselbe nur durch Kochen, Hinzufügen von concentrirter Chlorwasserstoffsäure, von Chlorammon oder einem anderen Salz, oder endlich auch durch Dialyse abscheiden. Dieses *colloïdale Sulfid* unterscheidet sich von den übrigen hier beschriebenen durch die Leichtigkeit, mit welcher es sich in Wasser löst, wenn man davon die Substanz entfernt, welche seine Fällung bedingte; die Lösung läfst sich durch Filtration reinigen. Uebrigens ist das Sulfid im frisch gefällten Zustande sehr leicht oxydirbar, so dafs man, um es rein zu erhalten, bei Abschlufs der Luft operiren mufs; die nach seiner

scheidung erhaltene Lösung scheint ein *Oxysulfid des Wolframs*, oSO_2, zu sein. — Folgende Sulfide sind entweder nicht oder ht völlig im colloïdalen Zustande zu erhalten, da sie in nachgend beschriebener Art nicht oder nicht völlig in Auflösung gen. *Schwefelmolybdän*, durch einen Ueberschufs von vernter Essigsäure aus sulfomolybdänsaurem Kalium gefällt, gab ch Dialyse nach 72 Stunden eine braune, neutrale Flüssigkeit. lt man mit concentrirter Essigsäure, so erhält man einen ünen, gelatinösen, nur theilweise in Wasser löslichen Niederlag und dessen Lösung durch Filtrirpapier sich weiter coagu-. Colloïdales *Indiumsulfid*, In_2S_3, wird am besten aus dem droxyd durch Schwefelwasserstoff erhalten. Seine Lösung sieht kel goldfarben aus; dieselbe wird durch Kochen nicht, indefs ch Essigsäure, Chlorammon und andere Salze gefällt. Die *fide* von *Gold*, *Palladium* und *Silber* können nur in sehr vernter Lösung aus den Salzen durch Dialyse gewonnen werden. s Goldsulfür scheint Au_2S_2, das Silbersulfid dagegen nach der wöhnlichen Formel Ag_2S zusammengesetzt zu sein; ersteres giebt e dunkelbraune Lösung. Auch die colloïdalen Sulfide des *alliums*, *Bleies* und *Wismuths* sind nur mittelst Dialyse aus r verdünnten Lösungen zu erhalten; für Thallium wurde das fat, für Blei das Acetat unter Hinzufügung von etwas Essigure, für Wismuth das Nitrat, gleichfalls unter Zusatz von etwas sigsäure, benutzt. Das Thalliumsulfid zeigt eine chokoladenbene, das Bleisulfid eine dunkelbraune Lösung. Die colloïen Sulfide des *Eisens*, *Kobalts* und *Nickels* endlich lassen sich r in überaus verdünnter Lösung erhalten, und zwar verfährt n derart, dafs man diesen betreffenden Lösungen in sehr iner Menge Schwefelwasserstoff hinzugiebt und dann ein paar opfen Ammoniakwasser. Die erhaltenen Lösungen sind sehr cht oxydirbar. — Nach ihrer Färbung lassen sich obige Sulfide gendermafsen classificiren: 1) rothbraune Lösungen: die Sul- des Quecksilbers, Wolframs, Molybdäns, Platins, Goldes, Silbers, alliums, Bleies, Wismuths, Palladiums; 2) grünbraune Lösungen: Sulfide des Kupfers, Eisens, Kobalts, Nickels; 3) goldgelbe sungen: die Sulfide des Cadmiums und Indiums; endlich giebt

4) eine farblose Lösung das Zinksulfid. Ihre *Absorptionsspectren* zeigen eine dunkle Bande vom äufsersten Violett bis nach Grün, das äufserste Roth ist etwas geschwächt, und endlich ist der sichtbare Theil des Spectrums sehr wenig erhellt; die Spectra des Indiums und Cadmiums sind dagegen im sichtbaren Theile sehr erleuchtet und diese Erscheinung zeigt auch das Schwefelzink. Aehnliche Absorptionsspectra gaben auch die blaue Lösung des *molybdänsauren Molybdänoxyds*, sowie die milchigen Flüssigkeiten, welche man durch Suspension von *Schwefelmilch*, *Chlorsilber*, *Kieselsäure* oder *Thonerde* in Wasser erhält. — Endlich wurde Obigem zufolge noch versucht, die *Coagulabilität* der in Rede stehenden *Sulfide* als periodische Function ihrer *Atomgewichte* darzustellen.

C. Lüdeking [1]) brachte eine Ergänzung zu dem früher von Ihm und Wiedemann [2]) studirten Verhalten der *Colloïde*. Er untersuchte zunächst die *Spannkraft* der Lösungen von *Gummi arabicum* und *Gelatine*, wobei Er fand, dafs gegenüber der Angabe von Guthrie [3]) eine 40 procentige Lösung von Gummi arabicum nicht unterhalb 100° (98°), sondern vielmehr genau bei 100° siedete. Eine 50 procentige Gelatinelösung siedete bei 99,8° und zeigte sich deren Spannkraft etwa nur um 2 bis 3 mm kleiner als diejenige des Wassers. Ferner gab eine 40procentige Lösung von *Traganthgummi* eine Spannkraftsverminderung von 2 mm, eine 1,55 procentige von *Agar-Agar* gar keine, eine 54 procentige von Dextrin eine von 10 mm. Diese Lösungen, wie auch eine 40 procentige *Stärke*lösung siedeten bei 100°. Versuche für das *Gefrieren* von Gelatine-Wasser-Mischungen wie von Gummilösungen gaben folgendes Resultat. Als Stücke aus wasserhaltiger Gelatine, die 25 bis 40 Proc. an letzterer enthielten, in Reagirgläser von cylindrischer Form gegossen, dann in der Axe mit einer Höhlung zur Aufnahme der Thermometerkugel versehen waren, während mehrerer Stunden in einen Raum von — 18° gebracht wurden, zeigten dieselben keine Andeutung von Gefroren-

---

[1]) Ann. Phys. [2] 35, 552. — [2]) JB. f. 1885, 113 f. — [3]) Phil. Mag. [5] 2, 219. (In den JB. f. 1876 nicht übergegangen.)

ein und hatten auch ihre Elasticität beibehalten, trotzdem ihre Temperatur weit unter 0° sank. Wurden nun dünne Schnitte dieser, der niederen Temperatur ausgesetzten Gelatine mittelst des Mikroskopes im polarisirten Lichte untersucht, so zeigten sich Nester von Eiskrystallen neben der dunkel verbliebenen Eismasse: ein Beweis, dafs die Gelatinelösung nicht als Ganzes erstarrt, sondern es scheidet sich beim Abkühlen, wie bei einer Salzlösung, das Wasser von der Gelatine. Eine 50procentige Lösung von *Gummi arabicum* erstarrte nicht bei — 18°; dies trat nur bei einer verdünnteren ein. — Bei der Bestimmung der *specifischen Gewichte* von Colloïden wurden direct Stücke einer 50procentigen, 25procentigen und 10procentigen Gelatine-Gallerte in Luft und Wasser gewogen; es fanden sich folgende Zahlen:

	Spec. Gew. gefunden (S)	Spec. Gew. berechnet (S')	Differenz	S/S'
50proc. Gelatine . .	1,242	1,206	0,036	1,02985
25proc. „ . .	1,135	1,103	0,032	1,02901
10proc. „ . .	1,069	1,0412	0,0278	1,02669

Das specifische Gewicht der reinen Gelatine beträgt 1,412; man erkennt, dafs das gefundene specifische Gewicht der Lösungen beträchtlich gröfser ist als das berechnete, welche Thatsache auf eine starke Contraction bei der Bildung derselben zurückzuführen ist, und zwar, wie auch besondere Versuche lehrten, auf die Contraction des Wassers der Gallerte.

Thermisch-chemische Untersuchungen.

F. Wald[1]) behandelt die Schwierigkeiten[2]), welche Seiner Ansicht nach in der *Thermodynamik* der Annahme *vollkommen umkehrbarer Processe* entgegenstehen, und zeigt, wie dieselben umgangen werden können. Ferner weist Er darauf hin, dafs der *zweite Hauptsatz* noch in der Weise einer Erweiterung fähig ist, dafs er die Geschwindigkeit der Naturprocesse mit einschliefst.

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 523. — [2]) JB. f. 1887, 194.

C. Dieterici[1]) hat *das mechanische Wärmeäquivalent* von Neuem bestimmt und den Werth 432,7 kgm erhalten. Zur Bestimmung desselben diente das Joule-Lenz'sche Gesetz, indem die von einem elektrischen Strome in dem durchflossenen Leiter entwickelte Wärmemenge gemessen wurde. Dieser Weg empfiehlt sich deshalb, weil die Constanten, welche nothwendig sind, um die elektrischen Messungen auf mechanisches Maſs zurückzuführen, in den letzten Jahren mit groſser Genauigkeit ermittelt sind. Zur Wärmemessung wurde ein Eiscalorimeter verwendet, als Wärmeeinheit diente die mittlere Calorie, d. h. der hundertste Theil derjenigen Wärmemenge, welche von einer Gewichtseinheit Wasser abgegeben wird, die sich von 100 auf 0° abkühlt. Aus letzterem Umstande läſst sich das Endresultat nicht mit den bisher vorliegenden Werthen direct vergleichen, da diesen nicht die mittlere, sondern eine bestimmte Calorie zu Grunde liegt und eine Zurückführung der betreffenden Werthe aufeinander schwierig ist, weil die Veränderung der *specifischen Wärme des Wassers* mit der Temperatur noch verhältniſsmäſsig wenig bekannt ist. Dieterici hat deshalb von einer solchen Zurückführung Abstand genommen und es vorgezogen, den umgekehrten Weg zu beschreiben, d. h. aus den verschiedenen bisher vorliegenden Bestimmungen des mechanischen Wärmeäquivalentes den Gang der *specifischen Wärme des Wassers* herzuleiten. Er gelangt schlieſslich zu den nachstehenden Werthen:

Temperatur:	0°	10°	20°	30°	40°	70°	100°
Spec. Wärme:	1,000	0,9943	0,9893	0,9872	0,9934	1,0120	1,0306

Ch. M. Deventer[2]) giebt einfache, mathematische Herleitungen für einige, namentlich die Chemie angehende *thermodynamische* Beziehungen. Insonderheit werden auch die von Gibbs und van't Hoff[3]) *für verdünnte Lösungen gegebenen Sätze der Thermochemie* auf beliebige Concentrationen ausgedehnt. Deventer geht von der Annahme aus, daſs zwei verschiedene Formen einer Materie im Gleichgewicht sind und leitet sodann mit Hülfe des

[1]) Ann. Phys. [2] 33, 417. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 92. — [3]) In der JB. f. 1885, 19 erwähnten Abhandlung.

Princips von der Vermehrung der Entropie die folgende Gleichung her:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{v,\vartheta} \cdot \left(\frac{\partial x'}{\partial \vartheta}\right)_v \geqq 0$$

(worin E die Energie, ϑ die Temperatur, v das Volumen und x die Grenze bezeichnet, bis zu welcher die Reaction fortgeschritten ist), welche aussagt, dafs in dem betreffenden Systeme bei constantem Volumen und steigender Temperatur der Procefs in dem Sinne verläuft, dafs Wärme gebunden wird. — Ferner wird durch die *Gleichung von van der Waals*

$$\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_{v,\vartheta} \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_\vartheta = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{v,\vartheta} \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial \vartheta}\right)_v$$

(worin s die Entropie des Systems darstellt, die übrige Bezeichnung aber dieselbe wie oben geblieben ist) entwickelt, und daraus wiederum der *van't Hoff'sche Satz über die Reactionswärme* abgeleitet. Schliefslich wird gezeigt, wie bei beliebiger Concentration eine *isothermische Volumenverringerung* stets eine gröfsere Druckvermehrung im Gefolge hat, wenn die Reaction unterbleibt, als wenn sie eintreten kann.

Die Abhandlung von L. Boltzmann[1]) über einen von Pebal vermutheten, *thermochemischen Satz* ist auch anderweitig[2]) mitgetheilt.

M. Brouillon[3]) behandelt in einigen Abhandlungen die sogenannten *permanenten Deformationen* vom Standpunkte der *Thermodynamik*. Es handelt sich dort um rein theoretische Entwickelungen, deren Anwendungen und Folgerungen in einer ausführlicheren Arbeit in Aussicht gestellt werden.

H. Tomlinson[4]) hat Seine Untersuchungen[5]) über *permanent gedrillte Drähte* von Eisen, Aluminium, Silber, Kupfer und Platin weiter ausgedehnt. Auch ein *temporär gedrillter Eisendraht* zeigte, als er durch den galvanischen Strom glühend gemacht wurde, die gleiche Erscheinung, wie ein permanent gedrillter. Wurde

---

[1]) JB. f. 1887, 194. — [2]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 935. — Compt. rend. 106, 416, 482, 537 u. 589. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 12, 90. — [5]) JB. f. 1887, 226.

einfacher, gedrillter Eisendraht von einer Metallspirale umgeben und diese mit einem empfindlichen Reflexionsgalvanometer verbunden, so machte die Nadel des letzteren bei dunkler Rothgluth zunächst eine plötzliche Ablenkung, entsprechend einem plötzlichen Verlust an Magnetismus, und erst bei heller Rothgluth tritt die plötzliche Drillung ein. Beim Abkühlen des Drahtes tritt dagegen umgekehrt zuerst die Entdrillung und wenige Secunden später die plötzliche Verrückung der Galvanometernadel ein. Aehnliche Erscheinungen wurden auch bei der Biegung von Eisendrähten beobachtet. Es scheinen somit zwei *kritische Temperaturen für das Eisen* zu existiren, eine niedere, etwa bei dunkler Rothgluth, und eine höhere bei heller Rothgluth. Bei der ersteren verliert das Eisen beim Erwärmen seine magnetischen Eigenschaften, bezw. gewinnt sie wieder beim Erkalten. Bei der zweiten zeigt das Metall im Spannungszustande eine Veränderung, die einem plötzlichen Anwachsen der Elasticität entspricht, wenn das Eisen erwärmt wird, dagegen auf eine Abnahme der Elasticität hinweist, wenn Abkühlung stattfindet. Bezüglich der letzteren Temperatur besteht bei gut ausgeglühtem Eisen für das Erwärmen und das Abkühlen kein Unterschied, die Veränderung tritt stets bei demselben Punkte ein, bei nicht angelassenem Eisen kann sich dieselbe aber durch die sogenannte Coërcitivkraft bis zur niederen kritischen Temperatur verzögern, wo sich dann die sogenannte Recalescenz zeigt.

Derselbe[1]) erklärte in einer weiteren Abhandlung das Verhalten des *Eisens* bei den *kritischen Temperaturen* und insonderheit die *Recalescenz* in der Weise, daſs Er annimmt, es finden bei den betreffenden Temperaturen molekulare Umlagerungen statt, welche eine bestimmte Wärmemenge absorbiren bezw. abgeben. Wird demnach beim Abkühlen des Eisens eine der kritischen Temperaturen erreicht, so muſs eine entsprechende Wärmemenge frei werden; ist nun aber das Eisen nicht angelassen, so wird der Uebergang der Moleküle in die der niedrigen Temperatur entsprechenden Lagen durch die innere Reibung verzögert, und

---

1) Phil. Mag. [5] 25, 103.

die Umlagerung erfolgt explosiv unterhalb der kritischen Temperatur, wobei die *Recalescenz* auftritt. An gewissen Eisensorten findet die *Recalescenz* bei 800° oder darüber, an anderen schon bei 550° und selbst darunter statt, und diejenigen, welche durch Ausglühen am meisten weich werden, zeigen diese Erscheinung nur in geringstem Grade.

J. Parker [1]) behandelt in einer rein theoretischen Abhandlung die *Thermodynamik der Kryohydrate* auf Grund der von Guthrie [2]) ermittelten experimentellen Daten. Er findet, daſs der *Gefrierpunkt* eines Kryohydrats durch Druck erniedrigt oder erhöht werden muſs, je nachdem das betreffende Lösungsmittel beim Gefrieren sich ausdehnt oder zusammenzieht. Ferner weist Er nach, daſs dagegen die Zusammensetzung des Kryohydrats vom Drucke unabhängig sein muſs.

Ch. Antoine [3]) entwickelt in einem kurzen Auszuge aus einer gröſseren, später erscheinenden Abhandlung Formeln, welche die Beziehungen zwischen Druck, *specifischer Wärme* und Temperatur wiedergeben.

Derselbe [4]) giebt sodann neue Formeln, um die *Beziehungen zwischen Temperatur und Spannung von gesättigten Dämpfen* exact wiederzugeben. Für *Wasser* gelangt Er zu dem folgenden Ausdruck: $P = \left(\frac{t + 55}{155}\right)^{5,5}$, worin P den Druck in Atmosphären und t die Temperatur bezeichnet. Allgemein empfiehlt Er aber die Formel $\log P = A\left(D - \frac{1000}{\theta}\right)$, in welcher A und D Constanten darstellen und θ die Temperatur bezeichnet, welche jedoch nicht vom absoluten Nullpunkte ab, sondern von einem besonderen, für jede Substanz zu bestimmenden Nullpunkte ab zu zählen ist. Die mit Hülfe dieser Formel berechneten Werthe sind mit den vorliegenden Beobachtungsdaten in guter Uebereinstimmung.

J. Parker [5]) sucht den *Carnot'schen Satz* auf gewisse

---

[1]) Phil. Mag. [5] 25, 406. — [2]) JB. f. 1874, 41; f. 1875, 66 f., 189; f. 1877, 76; f. 1878, 55, 56; f. 1884, 133 f. — [3]) Compt. rend. 106, 116. — [4]) Daselbst 107, 681, 778 u. 836. — [5]) Phil. Mag. [5] 25, 512.

Processe auszudehnen, welche schlechthin nicht als umkehrbar zu bezeichnen sind, bei denen aber jedoch in jedem Augenblick das betrachtete System sich in *thermodynamischem Gleichgewicht* befindet. Als einen solchen Procefs bezeichnet Er die Auflösung von festem *Chlornatrium* in einer gesättigten wässerigen Lösung durch langsames Erwärmen, da sich beim Abkühlen nicht Chlornatrium, sondern das Hydrat $NaCl . 2 H_2O$ abscheidet. Von anderen Forschern dürften derartige Processe noch zu den umkehrbaren gerechnet werden, da sich die Umkehrung, wenn auch nicht direct, so doch auf anderem Wege erzielen läfst.

Pellat[1]) wendet das *Carnot'sche Princip* auf einige *endothermische Reactionen* an. Bezeichnet T' die niedrigste Temperatur, welche bei einer *exothermischen Reaction* auftritt, so kann die umgekehrte, endothermische Reaction nur dann eintreten, wenn die hierzu erforderliche Wärmemenge von einer Quelle stammt, deren Temperatur höher ist als T'. Soll der Verlauf dieser endothermischen Reaction ferner bei einer Temperatur vor sich gehen, welche niedriger ist als T', so mufs jene Quelle eine um so höhere Temperatur über T' besitzen, je gröfser die absorbirte Wärmemenge ist. Die Zersetzung der *Kohlensäure* in den lebenden *Pflanzen* ist ein endothermischer Procefs. Derselbe kann trotz der erforderlichen, beträchtlichen Wärmeabsorption bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, weil die Sonne hier als Wärmequelle dient und die Temperatur derselben bedeutend höher ist, als die Verbrennungstemperatur der in den Pflanzen sich bildenden organischen Substanzen.

P. Gerber[2]) leitet aus den Beobachtungen Regnault's[3]) über die Ausdehnungs- und Spannungscoëfficienten der Gase den wahren *Nullpunkt* der *absoluten Temperatur* gleich — 274,43 her. Ferner erörtert Er die *zweite Hauptgleichung der mechanischen Wärmelehre* und gelangt zu den beiden nachstehenden Sätzen: 1) Die äufsere und innere Arbeit, welche Wärme bei unveränderlicher Temperatur vollführt, hängt so von den Gröfsen der

[1]) Compt. rend. 107, 34. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 12, 455. — [3]) Siehe die JB. f. 1869, 78 und JB. f. 1871, 66 vermerkten Arbeiten.

Wärme und Temperatur ab, dafs ihre Variation zugleich mit der Variation der Wärmegröfse verschwindet. 2) Das Verhältnifs der bei unveränderlicher Temperatur in einen Körper übergeführten Wärme zum absoluten Werthe der Temperatur selbst ist so von dieser und der Geschwindigkeit, mit welcher die Gröfse der Wärme sich beim Uebergange zu einer anderen Temperatur ändert, abhängig, dafs seine Variation zugleich mit der Variation jener Geschwindigkeit gleich Null wird. Diese beiden Sätze werden sodann auf den Procefs des *Verdampfens* angewendet und bei einer Reihe von Substanzen mit den vorliegenden Beobachtungsdaten in Uebereinstimmung gefunden.

A. Sandrucci [1]) entwickelt auf Grund der mechanischen Wärmetheorie die nachstehende Gleichung für die wahre *Wärmecapacität* K:

$$\frac{C_p - K}{C_p - C_v} = \frac{A\,T}{C_p - C_v}\int\left(\frac{d^2 p}{d t^2}\right) d v + 1.$$

Die Discussion derselben führt Ihn sodann zu folgenden Schlüssen: Die *specifische Wärme bei constanten Volumen* C_v wird für alle diejenigen Fälle $= K$, wo $\int\left(\frac{d^2 p}{d t^2}\right) d v = 0$ ist. Dies trifft aber nach dem *Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz* für alle vollkommenen Gase zu. Für die Flüssigkeiten benutzt Er, da es hier an einer sicher begründeten Zustandsgleichung fehlt, den von Ihm hergeleiteten Ausdruck $dp/dt = \alpha/[\beta(1 + \Delta)]$, in welchem α den Ausdehnungscoëfficienten bei constantem Druck, β den Compressibilitätscoëfficienten und Δ die Ausdehnung der Flüssigkeit von 0 bis t Grad bezeichnet. Da diese Gröfsen Functionen der Temperatur sind, so ist natürlich d^2p/dt^2 von Null verschieden, und zwar meist negativ, nur für Wasser positiv. Es ergiebt sich daraus für Wasser $K < C_v$, für andere Flüssigkeiten, wie Alkohol, Aether etc., $K > C_v$. Vorstehende Schlüsse findet Er sodann durch einen Vergleich der von Ihm berechneten Werthe K mit den von Zeuner gegebenen specifischen Wärmen bei constantem Volumen bestätigt. Ferner wird gezeigt, dafs

[1]) Ann. Phys. Beibl. 12, 31.

auch die *Constanz der specifischen Wärme bei constantem Druck* für vollkommene Gase sich aus den allgemein gültigen Sätzen der mechanischen Wärmetheorie und dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz direct herleiten läfst, ohne dafs man nöthig hat, die innere Arbeit der Gase als verschwindend klein anzunehmen. Schliefslich wird noch dargethan, dafs, so weit gleichfalls nur vollkommene Gase in Betracht kommen, sowohl bei *adiabatischen Processen* als auch bei *Druckänderungen unter constantem Volumen* die Zunahme der Molekulargeschwindigkeit, welche einer unendlich kleinen Druckänderung entspricht, für alle Gase denselben Werth besitzt. Für andere Körper gestaltet sich dagegen dieser Zuwachs der molekularen Geschwindigkeit bei constantem Volumen gröfser, als bei einem adiabatischen Procefs.

L. Boltzmann[1]) erörtert einige Fragen der *kinetischen Gastheorie* und vertheidigt gegenüber den abweichenden Ansichten Tait's[2]) die von Ihm gegebenen Beweise für das Avogadro'sche Gesetz sowie für das Gesetz von Maxwell, *betreffend die Vertheilung der Geschwindigkeit auf die Gasmoleküle.* Schliefslich wird auch noch das Problem, betreffend das Wärmegleichgewicht in Gasen, welche von äufseren Kräften beeinflufst werden, von Neuem behandelt.

P. G. Tait[3]) hält den genannten Ausführungen Boltzmann's gegenüber Seine[4]) Ansichten aufrecht und sucht in den ersteren eine Reihe von Mifsverständnissen nachzuweisen.

L. Boltzmann[5]) schrieb ferner eine mathematisch-physikalische Abhandlung über das *Gleichgewicht der lebendigen Kraft* zwischen progressiver und Rotationsbewegung bei *Gasmolekülen.*

W. Ostwald[6]) zeigt, dafs das Gesetz, wonach die *Ausflufsgeschwindigkeit eines Gases durch eine enge Oeffnung* proportional ist der Quadratwurzel aus dem specifischen Gewichte, unabhängig ist von den hypothetischen Annahmen der *kinetischen Gastheorie.* Auf den gleichen Gegenstand beziehen sich auch

---

[1]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 891; Phil. Mag. [5] 25, 81. — [2]) JB. f. 1886, 165. — [3]) Phil. Mag. [5] 25, 172. — [4]) JB. f. 1886, 165. — [5]) Berl. Akad. Ber. 1888, 1395. — [6]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 81.

einige Bemerkungen von F. Richarz[1]) und E. O. Meyer[2]), sowie eine Nachschrift von W. Ostwald[3]).

L. Natanson behandelt in einer rein mathematischen Arbeit[4]) die *kinetische Theorie der unvollkommenen Gase.* — In zwei weiteren Abhandlungen[5]) widerlegt Er sodann speciell die von Hirn[6]) gegen die kinetische Gastheorie aufgestellten Bedenken, welche wesentlich darauf fufsen, dafs beim Ausströmen eines Gases in ein leeres Gefäfs das ausgeströmte Gas eine geringe Temperaturerhöhung, das zurückgebliebene Gas dagegen eine Temperaturerniedrigung aufweist. Natanson erklärt diesen Umstand in der Weise, dafs Er zeigt, wie die mit gröfserer Geschwindigkeit begabten Moleküle die Ausflufsöffnung leichter passiren müssen, während die langsamer schwingenden Moleküle vorwiegend zurückbleiben. Er berechnet unter dieser Annahme sodann, dafs sich die absolute Temperatur des nach kurzer Zeit ausgeströmten Gases zu der ursprünglichen Temperatur wie 4:3 verhalten müsse. Dieses Verhältnifs stellt jedoch nur eine obere Grenze dar, da die nachfolgenden Gastheile immer geringere Temperaturerhöhungen annehmen. Im Grofsen und Ganzen stehen diese Berechnungen mit einigen diesbezüglichen Beobachtungen von Joule in Uebereinstimmung und Natanson sieht hierin eine Bestätigung des Maxwell'schen Gesetzes über die Vertheilung der Geschwindigkeit auf die einzelnen Moleküle.

G. Hirn[7]) hält Natanson gegenüber Seine[6]) Einwendungen gegen die *kinetische Gastheorie* und speciell gegen die Annahme *ungleicher Geschwindigkeiten für die verschiedenen Moleküle* aufrecht, indem Er auszuführen sucht, wie alsdann jede Gesetzmäfsigkeit ausgeschlossen sei.

A. Wafsmuth[8]) beschreibt eine einfache Vorrichtung zum Bestimmen der *Temperaturänderungen beim Ausdehnen und Zusammenziehen von Metalldrähten.* Die betreffenden Drähte werden mit einem Neusilberdraht derart zusammengelöthet, dafs sie eine

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. **2**, 338. — [2]) Daselbst, S. 340. — [3]) Daselbst, S. 342. — [4]) Ann. Phys. [2] **33**, 683. — [5]) Compt. rend. **107**, 164; Ann. Phys. [2] **34**, 970. — [6]) Vgl. Clausius resp. Hirn, JB. f. 1886, 164. — [7]) Compt. rend. **107**, 66. — [8]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **97**, 52.

Säule bilden und sodann mit einem kleinen astasirten Galvan meter verbunden, dessen Ausschläge zur Ermittelung der Te peratur dienen.

L. Calderon[1]) giebt Anweisungen zum genauen *Ables der Thermometer.* Um den Parallaxenfehler auszuschliefsen, s wie die übrigen Beobachtungsfehler möglichst klein zu mache verfährt Er in der Weise, dafs Er mittelst eines genauen Kathet meters mit Mikrometerschraubenführung zunächst die Entfernu der beiden Scalenstriche mifst, zwischen welchen die Quecksilb kuppe einsteht, und sodann in gleicher Weise die Entfernu dieser Kuppe von einem der benachbarten Theilstriche ermitt Bezeichnet a die erste, p die zweite Gröfse, so ist natürli $\frac{p}{a}$ der Werth, welcher dem durch den betreffenden Theilstri gegebenen Grade algebraisch hinzuzufügen ist, um die exact Angaben des Thermometers zu erhalten. Die weiteren A führungen sind von rein metronomischem Interesse.

R. Weber[2]) hat die *Depressionsgröfsen* an *Thermomet* bei einer Reihe weiterer *Glassorten*[3]) bestimmt. Die nachstehen Tabelle giebt die gefundenen Werthe gekürzt wieder.

Glassorte	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2 . . .	69,96	67,93	67,45	66,51	68,71	69,98	68,90	Ueberfangenes Glas (nicht analysirt)	73,
Al_2O_3 . . .	2,82	2,88	2,62	1,80	3,37	2,74	0,12		0,
CaO	5,35	10,60	12,07	14,83	10,71	7,16	7,93		13,
Na_2O . . .	14,85	14,90	15,41	14,16	15,57	20,12	13,92		12,
K_2O	7,04	3,69	2,45	2,70	1,64	0,00	9,73		0,
Depression .	0,29	0,11	0,076	0,045	0,06	0,065	0,37	0,18	0
Anstieg . .	0,60	0,30	0,22	0,15	0,12	0,13	0,60	0,34	0

Die Depressionsbestimmungen wurden zwei- bis dreimal wied holt; in der Tabelle findet sich nur der mittlere Werth. *Anstieg des Eispunktes* gilt für die Zeitdauer der Depressio

[1]) Ber. 1888, 3303. — [2]) Daselbst, S. 1086. — [3]) Weber, JB. f. 1883,

estimmungen, welche im Minimum etwa sechs Monate umfaſste. — ie Versuche bestätigen die in der früheren Arbeit (l. c.) gefunenen Gesetze, daſs das gleichzeitige Vorhandensein von Kali und atron in den Gläsern wesentlich die Gröſse der Depression edinge. Ferner kommt Weber noch zu folgenden Schlüssen: owohl der Gehalt an Kalk als der Gehalt an Kieselsäure beeinussen die *Depression* nur in geringem Maſse und ein Variiren erselben vermag nicht den Fehler zu corrigiren, den das gleicheitige Vorhandensein von Kali und Natron hervorruft. Das erhältniſs von Kalk zu Alkali ist besonders maſsgebend für die *Widerstandsfähigkeit eines Glases gegen Atmosphärilien.* Thonerde eigt nur geringe Einwirkung auf die Depression, ist aber insofern on Bedeutung, als es die Verflüssigung und Durchschmelzung ines Glassatzes befördert. Den günstigen Einfluſs der Glasomogenität lehrt die Glassorte Nr. 8, welche durch Ueberfangen erschiedener anderer Sorten erhalten wurde und eine gröſsere epression zeigt als jene. Die Leistungen der Thermometer insichtlich der constanten Lage des Nullpunktes hängen ab on dem Reinheitsgrade der Alkalimaterialien (Freisein der Potsche von Natron bezw. der Soda von Kali), welche zur Herstellung des betreffenden Thermometerglases Verwendung finden.

H. F. Wiebe[1]) bespricht die *Standänderungen der Quecksilberthermometer nach Erhitzung auf höhere Temperaturen* und giebt hierzu einige neue Versuche. Thermometer aus Jenaer sowie englischem Glase halten in Bezug auf diesen Anstieg dieselbe Reihenfolge ein wie bei der Depression. Eine neunzehnstündige Erwärmung eines Thermometers aus Jenaer Normalglas auf 300° reichte hin, um die Veränderlichkeit desselben beim Gebrauch bis zu Temperaturen von 260° unerheblich zu machen. Das Jenaer Normalglas verhält sich hohen Erhitzungen gegenüber auch günstiger, als das englische Bleiglas und das Kaliglas, und mehr als dreimal so günstig, als das frühere Thüringerglas. Die *Gasabscheidungen*, welche bei andauerndem Erhitzen eines Thermometers erfolgen, werden, da sie von dem Quecksilber beim

1) Chem. Centr. 1888, 1521.

Abkühlen nicht wieder absorbirt werden, als aus der Glasmasse herrührend bezeichnet.

J. T. Bottomley[1]) beschreibt ein *praktisches Luftthermometer*, welches sich von dem Jolly'schen Instrument wesentlich dadurch unterscheidet, dafs Thermometergefäfs und Manometer von einander getrennt sind und nur durch einen Schlauch mit einander verbunden werden. Als Volumanzeiger dient ein U-förmiges Rohr von 1 mm Durchmesser, welches durch eine Capillare mit dem Thermometergefäfs in Verbindung steht und an zwei Stellen kugelförmig aufgeblasen ist, um ein Eintreten der Sperrflüssigkeit, sei es in das Thermometergefäfs, sei es in den Schlauch, zu vermeiden. Als Sperrflüssigkeit wird *Schwefelsäure* dem Quecksilber vorgezogen. In den Verbindungsschlauch mündet der mit einer Schraube regulirbare Luftcompressionsapparat.

L. Cailletet[2]) beschreibt ein *neues Luftthermometer*. An Stelle des bisher gebräuchlichen, an beiden Enden offenen Quecksilbermanometers tritt ein Barometer, d. h. ein Manometer, welches an dem einen Ende geschlossen und luftleer ist. Die Messungen mit einem solchen Instrumente gestalten sich natürlich unabhängig vom Luftdruck. Das Manometer steht ferner behufs Einstellung des Quecksilbers auf das constante Volumen seitlich mit einem Quecksilberreservoir in Verbindung, welches je nach Bedürfnifs den Zuflufs von Quecksilber ermöglicht. Die Einstellung auf das gleiche Volumen erfolgt ferner mit Hülfe eines elektrischen Signals. An der betreffenden Stelle des Manometers (Barometers) findet sich ein Platindraht eingeschmolzen, welcher mit einer elektrischen Klingel in Verbindung steht. Sobald das Quecksilber die Platinspitze berührt, ertönt das Signal.

M. Crafts[3]) hebt die Vorzüge hervor, welche die Benutzung des elektrischen Signals bei dem vorstehend erwähnten *Luftthermometer* gewährt. Dasselbe ist von Ihm bereits früher vielfach benutzt worden. Desgleichen erörtert Er die näheren Umstände, unter denen sich dieses Cailletet'sche Luftthermo

---

[1]) Phil. Mag. [5] 26, 149. — [2]) Compt. rend. 106, 1055. — [3]) Daselbst S. 1222.

meter besonders empfiehlt und beschreibt schliefslich eine elektrische Vorrichtung, welche bei der Einstellung auf das constante Volumen den Quecksilberstrom unterbricht, sobald das Signal ertönt.

L. Cailletet und E. Colardeau[1]) haben untersucht, bis zu welchen Grenzen das von Ihnen (S. 302) angegebene *Luftthermometer*, wenn es mit Wasserstoff gefüllt ist, zur Messung niedriger Temperaturen verwendet werden darf. Zu diesen Zwecken haben Sie die Temperaturen einiger Kältemischungen einerseits mit dem Wasserstoffthermometer ermittelt, andererseits gleichzeitig auf elektrischem, calorimetrischem und thermoëlektrischem Wege bestimmt. Sämmtliche Methoden geben bis zu — 100° übereinstimmende Werthe. Der *Wasserstoff* mufs sich demnach bei diesen Temperaturen noch als vollkommenes Gas verhalten.

P. Chappius[2]) hat im Auftrage des „Bureau international des poids et mesures“ Vergleichungen zwischen *Gas-* und *Quecksilberthermometern* vorgenommen. Bei der Prüfung der hierzu benutzten acht Normalthermometer aus hartem Glase findet Er zunächst, dafs dieselben unter einander keinerlei systematische Unterschiede zeigen. Das zu den Vergleichungen benutzte Luftthermometer zeigte die folgenden charakteristischen Eigenthümlichkeiten: Das Thermometergefäfs war aus Platiniridium verfertigt und fafste ungefähr 1 Liter. Das Manometer war direct mit einem Barometer verbunden, dessen Rohr in den offenen Schenkel des ersteren tauchte, so dafs die Ablesungen beider Instrumente direct hinter einander und mit demselben Kathetometer ausgeführt werden konnten. — Sämmtliche Hülfsmessungen und Correctionen wurden auf das Sorgfältigste ermittelt, insonderheit auch die variable Temperatur und das variable Volumen des sogenannten schädlichen Raumes berücksichtigt. Als Füllung des Thermometergefäfses dienten nach einander Stickstoff, Kohlensäure und Wasserstoff. Alle drei Gase wurden vor der Verwendung neu dargestellt sowie vollständig gereinigt und getrocknet. — Die Vergleichungen erstreckten sich auf ein Temperaturintervall von — 25 bis + 78°. Die erhaltenen

[1]) Compt. rend. 106, 1489. — [2]) Arch. ph. nat. [3] 20, 5, 153 u. 248.

Werthe verschiedener Versuchsreihen stimmen unter sich befriedigend überein. Um die Differenz zwischen dem Gas- und dem Quecksilberthermometer analytisch zum Ausdruck zu bringen, wird die nachstehende Formel benutzt:

$$T_{gas} - T_{hg} = x\,(100 - T_{hg})\,T_{hg} + y\,(100^2 - T_{hg}^2)\,T_{hg} + z\,(100^3 - T_{hg}^3)\,T_{hg}$$

und zwar werden für jedes der drei Gase eigene Constanten, x, y und z, berechnet. Dieselben lauten:

	x	y	z
N =	$-0{,}10378 \pm 0{,}000157$	$+7{,}305 \pm 0{,}452 \cdot x \cdot 10^{-4}$	$-2{,}481 \pm 0{,}322 \cdot x$
CO_2 =	$-0{,}073296 \pm 0{,}0002917$	$+5{,}6588 \pm 0{,}8219 \cdot x \cdot 10^{-4}$	$-1{,}6678 \pm 0{,}5754 \cdot x$
H =	$-0{,}109210 \pm 0{,}0001330$	$+0{,}3815 \pm 0{,}3815 \cdot x \cdot 10^{-4}$	$-1{,}1577 \pm 0{,}2746 \cdot x$

Hiernach gestaltet sich für alle Temperaturen geringer als 60° der Gang des Quecksilberthermometers von demjenigen des Gasthermometers verschieden. Für alle höheren Temperaturen bleibt die gefundene Differenz innerhalb der wahrscheinlichen Fehlergrenzen. — Aus dem Gangunterschiede zwischen dem Wasserstoffthermometer einerseits und den Kohlensäure- und Stickstoffthermometern andererseits wird ferner gefolgert, daſs die Ausdehnungscoëfficienten der letztgenannten Gase sich mit der Temperatur merklich ändern müssen. Unter der Annahme, daſs der Ausdehnungscoëfficient des Wasserstoffs von der Temperatur unabhängig, werden schlieſslich für *Stickstoff* und *Kohlensäure* die nachstehenden *Ausdehnungscoëfficienten* hergeleitet.

Temperatur	Mittlerer Ausdehnungscoëfficient für N	für CO_2
— 20 bis 0°	0,000367713	0,000373807
0 „ + 20°	0,000367641	0,000373275
0 „ + 40°	0,000367567	0,000373029
0 „ + 100°	0,000367466	0,000372477

Der mittlere Ausdehnungscoëfficient des *Wasserstoffs* zwischen 0 und 100° bei 1 mm Anfangsdruck, welcher bei obigen Berechnungen als unabhängig von der Temperatur angenommen wurde, beträgt 0,000366254.

Ch. Ed. Guillaume [1]) erörtert, in welcher Weise die untere Temperaturgrenze zu bestimmen ist, bei welcher die Angaben

[1]) Arch. ph. nat. [3] 20, 396.

des *Wasserstoffthermometers* erheblich von der *thermodynamischen Temperaturscala* abzuweichen beginnen. Gleichzeitig giebt Er eine Reihe kritischer Bemerkungen zu den bisherigen Versuchen, sehr niedrige Temperaturen zu messen. Speciell wird die von Cailletet und Colardeau[1]) bei — 100° gefundene grofse Differenz von 12° zwischen dem Gas- und dem Alkoholthermometer erklärt, sowie einige Messungen Wroblewski's[2]) mit dem Kupfer-Neusilberelement durch Benutzung einer anderen Interpolationsformel mit den übrigen Beobachtungsdaten in bessere Uebereinstimmung gebracht. Für die Temperaturmessung, einerseits mit Hülfe dieses Thermoëlementes, andererseits auf Grund der Widerstandsänderung des Kupfers, wird schliefslich die nachfolgende Vergleichsscala aufgestellt.

Thermoëlement	— 193°	— 200°	— 201°
Leitungswiderstand . .	— 200,3°	— 211,0°	— 216,1°

Das Wasserstoffthermometer wird in der Nähe von — 200° noch für zuverlässig erklärt.

W. Markwald[3]) giebt eine kritische Zusammenstellung der bisher aufgefundenen gesetzmäfsigen Beziehungen zwischen *Siedepunkt* und *chemischer Zusammensetzung* und glaubt im Grofsen und Ganzen Folgendes constatiren zu können: 1. Das Kopp'sche Gesetz, dafs der Siedepunkt in *homologen Reihen* beim Wachsen des Moleküls um eine CH_2-Gruppe um ca. 20° steigt, ist nur gültig für die Alkohole, Säuren, Ester und Ketone. 2. Für die Aldehyde und die Alkylhalogenide gelten besondere Gesetzmäfsigkeiten. 3. Für die Siedepunkte *isomerer Verbindungen* gilt das Gesetz, dafs die normale Verbindung am höchsten, diejenige mit den meisten Methylgruppen am niedrigsten siedet. Bei isomeren, Sauerstoff oder Halogen enthaltenden Körpern fällt der Siedepunkt in dem Mafse, als diese Atome in die Mitte der Atomkette rücken. Bei den entsprechenden primären und secundären Alkoholen beträgt diese Differenz 19°. 4. Ent-

---

[1]) Dieser JB., S. 303. — [2]) In der JB. f. 1885, 137 ff. ausgezogenen Abhandlung. — [3]) Chem. Centr. 1888, 395 (Ausz.).

sprechende Verbindungen der Aethan- und der Aethylenreihe haben den gleichen Siedepunkt, während im Uebrigen die an Wasserstoff ärmeren Verbindungen erheblich höher sieden. 5. Entsprechende Phenole und Amine stimmen im Siedepunkte überein. 6. Durch den Eintritt einer *Hydroxyl*gruppe wird der Siedepunkt um circa 100° erhöht. 7. Durch den Eintritt eines *Chlor*atoms erhöht sich der Siedepunkt um circa 60°. Tritt indessen ein weiteres Chloratom an dasselbe Kohlenstoffatom, so wird der Siedepunkt dadurch nicht mehr wesentlich erhöht. 8. Wird ein Chloratom durch ein *Brom-* oder *Jod*atom ersetzt, so erhöht sich der Siedepunkt um circa 22,5 beziehungsweise 50°. 9. Vereinigen sich zwei Verbindungen unter Wasseraustritt, so ist der Siedepunkt des neuen Körpers gleich der Summe derjenigen seiner Componenten vermindert um 100 bis 120°. 10. Körperreihen von gleichen Siedepunktsdifferenzen zeigen auch unter erhöhtem oder verringertem Druck gleiche Siedepunktsdifferenzen; in letzterem Falle sind dieselben aber von geringerer Gröfse. Ihre kritischen Temperaturen zeigen dagegen die gleichen Differenzen, wie die Siedepunkte unter normalem Druck. Markwald versuchte schliefslich, einen Theil der angegebenen Gesetzmäfsigkeiten theoretisch näher zu begründen.

G. W. A. Kahlbaum[1]) weist nach, dafs die *Temperatur* der aus einer *Salzlösung* aufsteigenden *Dämpfe* von der Temperatur der Salzlösung abhängt. Ein Thermometer, welches über siedender Chlorcalciumlösung angebracht war, zeigte stets Temperaturen, welche oberhalb des Siedepunktes des Wassers lagen, und zwar auch dann, als das Thermometergefäfs 50 cm von der Flüssigkeitsoberfläche entfernt wurde. Die benutzten Siedegefäfse waren theils aus Glas, theils aus Metall. Um die Wärmestrahlung der sich über die Temperatur der Flüssigkeit erhitzenden Gefäfswände auf das Thermometer auszuschliefsen, war das letztere in einen doppelten Dampfmantel eingeschlossen, wie solcher auch bei den gebräuchlichen Gefäfsen zu Siedepunktsbestimmungen hergerichtet ist.

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. **12**, 776.

C. Puschl [1]) publicirt Seine Arbeit [2]) über den *höchsten Siedepunkt* der *Flüssigkeiten* noch einmal.

L. Henry [3]) hat in weiterer Ausführung Seiner [4]) Arbeiten über die Flüchtigkeit der *Kohlenstoffverbindungen* aufser den untersuchten noch eine grofse Menge anderer Körper, als *Acetone*, *Alkohole* (der *Fett-* und *aromatischen* Reihe), *Aether*, *Ester*, *Aldehyde*, sodann *Chloride* und *Säurechloride*, sowie endlich *Chloride* von *Alkoholen*, *Aethern*, *Ketonen*, Aldehyden, *Estern* und *Säuren* auf ihren *Siedepunkt* geprüft. Aus den gesammten Untersuchungen, deren Einzelheiten hier (weil nur bekannte Verbindungen beobachtet wurden) nicht mitgetheilt werden können, zog Er folgende Schlüsse: 1. Die Substitution der Radicale O, OH, OCH_3 und OC_2H_5 an Stelle des Wasserstoffs in die *Kohlenwasserstoffe* vermindert ihre Flüchtigkeit. 2. Wenn ein sauerstoffhaltiges Radical in einen Kohlenwasserstoffrest eintritt an einem Orte (?*F.*), wo vorher eine andere Substitution mit einem anderen sauerstoffhaltigen Radical stattgefunden hatte, so findet eine geringere Verminderung der Flüchtigkeit statt, als bei der directen Substitution in den Kohlenwasserstoff. 3. Die Anhäufung sauerstoffhaltiger Radicale in einer Kohlenstoffverbindung ruft in dieser eine derartige Flüchtigkeit hervor, dafs dieselbe, wenn diese Radicale gleichzeitig die entsprechenden Wasserstoffe substituirten, in einem geringeren Grade vermindert wird, als wenn eine jede Substitution für sich nach einander ausgeführt wurde. 4. Die Intensität dieser Wirkung von neben einander gestellten, sauerstoffhaltigen Radicalen auf die Flüchtigkeit hängt von drei Umständen ab: a) von ihrer eigenthümlichen Natur, b) von ihrer Zahl und c) von dem Grade ihrer gegenseitigen Annäherung. Was 5. die eigenthümliche Natur der Radicale betrifft, so läfst sich constatiren, dafs es wesentlich der Sauerstoff ist, welcher durch seine Nachbarschaft den gröfsten Einflufs auf die Flüchtigkeit besitzt; die Hydroxylgruppe wirkt schwächer, ebenso wirken schwächer die Oxyalkyl-

---

[1]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **96**, 65. — [2]) JB. f. 1887, 229. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] **15**, 117 bis 164, 273 bis 333; Compt. rend. **106**, 1089, 1165. — [4]) JB. f. 1885, 153 f., 623; f. 1886, 537 f.

gruppen OCH_3, OC_2H_5 u. s. w. 6. Die *Anzahl* der Radicale betreffend, so ist zu constatiren, dafs der Einflufs eines jeden um so gröfser ist, je gröfser die Masse (Zahl), welche jeweilig einwirkt. Endlich formulirte Er 7. noch die Wirkung nach dem Grade der Annäherung dahin, dafs dieselbe: a) am gröfsten ist bei der gröfsten Annäherung, d. h. bei der directen Fixirung der Gruppen auf das gleiche Kohlenstoffatom; b) immerhin bedeutend, wenn die Radicale zwar auf verschiedene Kohlenstoffatome vertheilt, jedoch auf solche, welche direct vereinigt sind; c) noch vorhanden, wenn diese verschiedenen Kohlenstoffatome nur mittelbar durch eine einzige Zwischengruppe sich vereinigt haben; d) völlig verschwindet, wenn zwei Kohlenstoffgruppen zwischen die zu influirenden Radicale treten; auch scheint e) der Einflufs des Hydroxyls OH, wenn es sich in der Verbindung einem anderen gegenüber befindet, weniger ausgebreitet zu sein, als der des Sauerstoffs, da eine einzige Kohlenstoffgruppe, wenn sie dazwischen tritt, genügt, um die Wirkung des ersteren aufzuheben. — Sodann, wenn *Chlor* und *Sauerstoff* neben einander auf demselben Kohlenstoffatom sich befinden, kann man noch folgende Regelmäfsigkeiten ableiten: 1. Durch diese gleichzeitige Substitution der beiden Elemente am gleichen Kohlenstoffatom vermindert sich die *Flüchtigkeit* desselben um ein geringeres Quantum, als die Gesammtverminderung beträgt, welche beide, Chlor und Sauerstoff, jedes für sich, bei im Uebrigen der gleichen Substitution hervorbringen können. 2. Die Substitution des einen dieser Elemente an die Stelle, wo vorher bereits eine Substitution durch das andere stattgefunden hatte, erhöht den Siedepunkt, resp. vermindert die Flüchtigkeit um ein Geringeres, als wenn diese Substitution in dem unversehrten *Kohlenwasserstoff* erfolgt wäre. 3. Die Intensität der Wirkung oder des Einflusses auf die Flüchtigkeit, welche von der Nachbarschaft des Chlors und Sauerstoffs herrührt, hängt ab a) von dem Grade der Annäherung dieser Elemente im Molekül und b) von ihrer Masse resp. ihrer Anzahl (nach Atomen). In Bezug auf den Grad der Annäherung kann man 4. constatiren (analog dem oben Erwähnten), dafs ihr die Flüchtigkeit betreffender Einflufs sich allgemein nur dann geltend

macht, wenn die Elemente unmittelbar benachbart sind. Er ist 5. am gröfsten, wenn Chlor und Sauerstoff am gleichen Kohlenstoffatom sich befinden; er ist 6. noch, obschon sehr gering, vorhanden, wenn sie auf verschiedenen, aber unmittelbar verketteten Kohlenstoffatomen sich befinden; er hört 7. ganz oder beinahe auf, wenn zwischen der chlorirten und der sauerstoffhaltigen Gruppe sich noch ein Kohlenstoffatom befindet. Die Masse (Anzahl der Atome) betreffend, so läfst sich 8. constatiren, dafs die Wirkung um so energischer ist, je mehr Atome Chlor und Sauerstoff, jeder Körper für sich, auf einmal einwirken. Sind 9. die günstigsten Bedingungen für die Wirkung dieser Elemente vorhanden (Maximum der Annäherung und grofse Masse der Atome), so kann ihr Einflufs auf die Flüchtigkeit derart sein, dafs die gewöhnlichen Beziehungen der Flüchtigkeit, die sonst zwischen den Kohlenwasserstoffen und ihren Substitutionsproducten gelten, nicht mehr bestehen. 10. Ist zu merken, dafs die Radicale OH, OCH_3 und OC_2H_5 sich gegenüber Chlor wie Sauerstoff verhalten (siehe oben), d. h. ihr Einflufs ist schwächer als wie der von Chlor; im Uebrigen wirkt das Hydroxyl im Vergleich zu OCH_3 und OC_2H_5 am kräftigsten.

J. F. Schröder[1]) erörtert die *Beziehungen zwischen Schmelztemperatur und Löslichkeit* und speciell die bezüglichen Ausführungen Carnelley's[2]). Seine eigenen Untersuchungen bestätigen das Raoult'sche Gesetz[3]), wonach die Molekularlöslichkeit verschiedener Körper in gleichen Abständen von der Schmelztemperatur gleich ist.

J. A. Bachmann[4]) findet, dafs die *Temperaturerniedrigung*, welche die in einer Grove'schen Batterie gebrauchte Mischung von *Salpetersäure* und *Schwefelsäure* beim Mischen mit Schnee oder klein geschlagenem Eis hervorruft, etwa 30 bis 32° beträgt, wenn auf 100 ccm Säure etwa 280 bis 340 g Eis verwendet werden.

L. Cailletet und E. Colardeau[5]) haben untersucht, welche

---

1) Chem. Centr. 1888, 1196. — 2) JB. f. 1884, 39 f. — 3) JB. f. 1882, 71; f. 1883, 83 f.; f. 1885, 41. — 4) Am. Chem. J. 10, 45. — 5) Compt. rend. 106, 1632.

Temperaturerniedrigungen sich mit *fester Kohlensäure* erzielen lassen. Als Thermometer diente hierbei ein Thermoëlement. Die feste Kohlensäure zeigte bei gewöhnlichem Luftdruck unabhängig von der Consistenz eine Temperatur von circa — 60°, im Vacuum sank letztere dagegen bis auf — 76°. Ein Gemisch von fester *Kohlensäure* und *Aether* kühlte sich an der Luft auf — 77° und im Vacuum bis auf — 103° ab. Die Erklärung hierfür wird in dem Umstande gefunden, dafs die feste Kohlensäure in Aether löslich ist. Allgemein scheint sich bei einer Mischung die Abkühlung desto geringer zu gestalten, je weniger die Kohlensäure in der betreffenden Flüssigkeit löslich ist; das Maximum der Abkühlung aber wird erreicht, wenn die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt ist. Bei gewöhnlichem Druck bewirkt *Alkohol* eine Abkühlung auf — 72°, *Chlormethyl* auf — 82°, *schweflige Säure* auf — 82°; im Vacuum aber sinkt die Temperatur unter 100°, beim Chlormethyl auf — 106°, und die Mischungen mit Chlormethyl und schwefliger Säure werden dann fest. Eine Mischung mit *Chloroform* erstarrt sogar schon bei gewöhnlichem Druck.

E. Louïse und L. Roux[1]) haben die *Gefrierpunkte* einiger *Lösungen* von *organischen Verbindungen des Aluminiums* bestimmt. Als Lösungsmittel diente Aethylenbromid. Es ergeben sich hierbei, wenn die Molekularformeln Al_2X_6 angenommen werden, die nachstehenden molekularen Gefrierpunktserniedrigungen: *Aluminiumäthyl* 115,6, *Aluminiumpropyl* 92,8, *Aluminiumisoamyl* 84,5. Für einige wohl krystallisirte, rein organische Verbindungen von hohem Molekulargewicht wurden Werthe von 117,9 bis 119,0 und für einige organische Quecksilberverbindungen solche von 120,0 bis 124,8 ermittelt. Hiernach kommt dem Aluminiumäthyl die Formel $Al_2(C_2H_5)_6$ zu, und auch für die übrigen Verbindungen dürften die analogen Formeln trotz der obigen grofsen Abweichungen zutreffend sein.

F. M. Raoult[2]) giebt einige nähere Erläuterungen und Berichtigungen zu Seinen[3]) früheren Arbeiten über die Gefrierpunkte

---

[1]) Compt. rend. 107, 600. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 488. — [3]) JB f. 1882, 71 f.; f. 1883, 83 f.; f. 1885, 41.

verdünnter, wässeriger Lösungen, welche die von S. Arrhenius[1]) aufgefundenen Beziehungen zwischen *Gefrierpunktserniedrigung und elektrischem Leitungsvermögen* in erhöhtem Maſse bestätigen.

Sv. Arrhenius[2]) hat den *Gefrierpunkt* derjenigen wässerigen *Lösungen* von Neuem untersucht, welche die von Ihm[3]) aufgefundenen Beziehungen zwischen *elektrischem Leitungsvermögen* und *Gefrierpunktserniedrigung* bisher vermissen lieſsen, und findet nunmehr in dieser Hinsicht eine bessere Uebereinstimmung.

E. Mathias[4]) empfiehlt ein Verfahren, nach welchem bei *calorimetrischen Messungen* das Calorimeter stets auf den Anfangszustand zurückzuführen ist, und bestimmt hiernach die *Verdampfungswärme der flüssigen schwefligen Säure.*

A. d'Arsonval[5]) erhebt bezüglich des obigen Verfahrens Prioritätsansprüche.

J. Chappuis[6]) berechnet die *latente Dampfwärme der schwefligen Säure* nach der bekannten Formel

$$L = \frac{T}{E}\left(\frac{1}{d_e} - \frac{1}{d_o}\right)\frac{dp}{dt}$$

unter Benutzung der Bestimmungen von Regnault über die Spannkraft bei verschiedenen Temperaturen und derjenigen von Cailletet und Mathias[7]) über die Dichte im flüssigen und gasförmigen Zustande zu 91,2 cal. Dieser Werth stimmt mit dem früher von Ihm experimentell ermittelten, 91,7 cal., gut überein. — Eine gleiche Uebereinstimmung der Werthe findet Er ferner für die *Kohlensäure.* Er berechnet bei 0° 56,25 cal., während die vorliegenden Beobachtungen 55,95 bezw. 57,48 cal. ergeben.

J. Joly[8]) verwendet ein von Ihm construirtes *Dampfcalorimeter*, um die *specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen* zu bestimmen. Er findet dieselbe als unabhängig vom Druck und erhält für Luft im Mittel den Werth 0,17694, welcher

---

[1]) JB. f. 1887, 265. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 491. — [3]) JB. f. 1887, 265. — [4]) Compt. rend. 106, 1146. — [5]) Daselbst, S. 1225. — [6]) Daselbst, S. 1007. — [7]) JB. f. 1886, 65. — [8]) Lond. R. Soc. Proc. 45, 37; Chem. News 58, 271.

gröfser ist als der berechnete (0,1684). Eine Erklärung für diese Nichtübereinstimmung fehlt.

E. Mathias[1]) entwickelt *Interpolationsformeln* für die *specifische Wärme* verdünnter, wässeriger *Lösungen*.

N. Hesehus[2]) bestimmt die *specifische Wärme* der Körper nach der Mischungsmethode bei constanter Temperatur, indem Er die durch den zu untersuchenden Körper hervorgerufene Wärmezufuhr durch Zusetzen von kaltem Wasser von bestimmter Temperatur ausgleicht und sodann die zugesetzte Menge ermittelt. Das Verfahren hat den Vorzug, dafs man den sogenannten *Wasserwerth* des *Calorimeters* nicht zu kennen braucht und gewisse andere Correctionen gleichfalls überflüssig werden. Es empfiehlt sich besonders, wenn es sich um die Untersuchung schlechter Wärmeleiter handelt.

H. Kopp[3]) hatte in einer früheren Arbeit[4]) die Vermuthung ausgesprochen, dafs in analoger Weise wie einige Elemente, welche bei niedrigen Temperaturen dem Dulong-Petit'schen Gesetz der *Atomwärme* nicht folgen, dies aber doch bei angemessen erhöhten Temperaturen thun, sich auch einige Verbindungen gegenüber dem Neumann'schen sowie dem Garnier-Cannizzaro'schen Theorem verhalten, indem sie den betreffenden Gesetzen nicht bei gewöhnlichen, wohl aber bei höheren Temperaturen entsprechen. Er findet diese Vermuthung nun bei der *Kieselsäure* bestätigt. Nach den Messungen von Pionchon[5]) wächst die specifische Wärme des Quarzes von 0,1637 bei 0° bis zu 0,2786 bei 350° und ist von etwa 400 bis 1200° constant = 0,305. Mit dem letzteren Werthe berechnet sich nun die Formel-(Molekular-)Gewichtswärme nach dem Neumann'schen Theorem für $SiO_2 = 60 . 0,305 = 18,3$, stimmt also mit den entsprechenden Werthen der analog zusammengesetzten Verbindungen XCl_2, XBr_2, XS_2 (etwa 18,5 bis 19,5) genügend überein. — Ebenso ordnet sich auch die Kieselsäure dem Garnier-Cannizzaro'schen Theorem unter; es berechnet sich der Werth $(18.3)/_3 = 6,1$, während bekanntlich

---

[1]) Compt. rend. 107, 1524. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 12, 522. — [3]) Ber. 1888, 1880. — [4]) JB. f. 1879, 15 f. — [5]) Dieser JB., S. 313.

rdert wird (*Atomgewichtswärme* der dem Dulong-Petit-
esetze folgenden Elemente).

nchon[1]) hat die *specifische Wärme* des *Quarzes* von
) experimentell ermittelt. Dieselbe wächst von 0,1737
bis zu 0,2786 bei 350° und ist in dem Intervall von
0 bis 1200° constant = 0,305.

Naccari[3]) hat die *specifische Wärme einiger Metalle* von
ermittelt und speciell auch die Abhängigkeit derselben
Temperatur bestimmt. Es wurden von Ihm in dieser
ng untersucht: *Zink*, *Cadmium*, *Eisen*, *Kupfer*, *Nickel*,
, *Blei* und *Aluminium*. Das nähere Verfahren und der
Apparat finden sich ausführlich beschrieben. Die Beob-
en wurden bei den Temperaturen 100, 170, 250 und
sgeführt und vielfach wiederholt. Die Resultate finden
hliefslich tabellarisch zusammengestellt und durch die
he Formel $\gamma = a(1 + bt)$ wiedergegeben, deren Coëfficien-
hstehend folgen:

	a	*b*
Kupfer	0,09205	0,00002308
Antimon	0,04864	0,00003437
Silber	0,05449	0,00003929
Cadmium	0,05461	0,00004334
Aluminium	0,2116	0,00004493
Blei	0,02973	0,00004569
Zink	0,09070	0,00004895
Nickel	0,10427	0,00009070
Eisen	0,10442	0,00010291

genthümlichen Verlauf der specifischen Wärme beim
welchen Pionchon[4]) beobachtete, hat Naccari nicht
nden können.

Naccari[5]) ermittelte die Aenderung der *specifischen*
des *Quecksilbers* mit der Temperatur. Die Bestimmungen
n nach der Mischungsmethode mit Hülfe des von Ihm

mpt. rend. 106, 1344. — [2]) Compt. rend. 1886, in den JB. nicht
ngen. — [3]) Gazz. chim. ital. 18, 13; Ann. Phys. Beibl. 12, 326. —
1886, 190 f. — [5]) Ann. Phys. Beibl. 12, 847.

angegebenen *Petroleumcalorimeters*. Aus den erhaltenen Messungsresultaten wurden die nachfolgenden wahren specifischen Wärmen für die Temperaturen von 0 bis 250° berechnet:

Specifische Wärme bei	0°	50°	100°	150°	200°	250°
	0,03337	0,03310	0,03284	0,03259	0,03235	0,03212

W. Sutherland[1]) hat eine Neuberechnung der Beobachtungen von Hirn[2]) über die *specifischen Wärmen* von *Wasser*, *Aether*, *Alkohol*, *Schwefelkohlenstoff* und *Kohlenstofftetrachlorid* angestellt und gelangt zu den folgenden Werthen:

Specifische Wärme bei	80°	100°	120°	140°
Wasser	1,009	1,013	1,018	1,023
Aethyläther	0,690	0,736	0,853	—
Alkohol	0,712	0,797	0,909	0,987
Schwefelkohlenstoff	0,260	0,268	0,276	0,284
Kohlenstofftetrachlorid	0,219	0,228	0,233	0,243

Derselbe versucht ferner, diese Werthe mit den Beobachtungen Regnault's zu combiniren, sowie die scheinbaren Rechenfehler aufzuklären, auf welche Velten[3]) in diesen Versuchen über die specifische Wärme des Wassers aufmerksam gemacht hat.

H. Hefs[4]) hat die *specifischen Wärmen* einiger fester, *organischer Körper* ermittelt. Die Versuche wurden mit dem Eiscalorimeter ausgeführt; sie ergaben, dafs die specifische Wärme ohne Ausnahme mit der Temperatur merklich veränderlich sei. Nachstehend finden sich die ermittelten Werthe wiedergegeben:

Oxalsäure	0,2941 + 0,00167
Malonsäure	0,2473 + 0,00144
Bernsteinsäure	0,2518 + 0,00152
Isobernsteinsäure	0,3067 + 0,00122
Glutarsäure	0,2620 + 0,00180
Brenzweinsäure	0,2677 + 0,00168
Dimethylmalonsäure	0,2666 + 0,00172
Zucker	0,2387 + 0,00173
Benzoësäure	0,1946 + 0,00250
o-Phtalsäure	0,2016 + 0,00145
Glutarsäure (flüssig)	0,6580 + 0,00142
Benzoësäure (flüssig)	0,3474 + 0,00262

[1]) Phil. Mag. [5] 26, 298. — [2]) JB. f. 1867, 51 f. — [3]) JB. f. 1884, 171 ff. — [4]) Ann. Phys. [2] 35, 410.

P. de Heen[1]) hat für einige *organische Flüssigkeiten* die *Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur* ermittelt und zu diesem Zwecke die Methode des Erkaltens benutzt. Für die Berechnung der absoluten Werthe werden die Münchhausen'schen Werthe der specifischen Wärme des Wassers von 10 bis 85° zu Grunde gelegt. Die erhaltenen Werthe der specifischen Wärme c bei der Temperatur t sind folgende:

	c_t
Aethylacetat	$0{,}4742 + 0{,}00256\,t$
Aethylvaleriat	$0{,}4110 + 0{,}002764\,t$
Amylvaleriat	$0{,}3940 + 0{,}003252\,t$
Aethylalkohol	$0{,}4617 + 0{,}004313\,t$
Isobutylalkohol	$0{,}5022 + 0{,}004521\,t$
Benzol	$0{,}3402 + 0{,}002553\,t$
Toluol	$0{,}3638 + 0{,}002485\,t$
Xylol	$0{,}3280 + 0{,}003064\,t$
Cymol	$0{,}3522 + 0{,}003173\,t$
Methylbenzol	$0{,}3220 + 0{,}002576\,t$
Aethylbenzol	$0{,}3333 + 0{,}002625\,t$
Amylbenzol	$0{,}3633 + 0{,}002473\,t$

Mit höherem Molekulargewicht nimmt demnach die specifische Wärme schneller mit der Temperatur zu. de Heen folgert hieraus, dafs in Seiner bekannten Gleichung $T = cP - 2{,}4\,n = const.$ für c eine mittlere specifische Wärme zu setzen ist.

Derselbe[2]) hat ferner nach der gleichen Methode auch die *specifischen Wärmen einiger Flüssigkeiten* in der Nähe ihrer *kritischen Temperaturen* untersucht und an diesem Punkte eine plötzliche Verminderung derselben beobachtet:

	T.	Sp. W.		T.	Sp. W.		T.	Sp. W.
Aether	185°	0,547	Amylen	175°	0,773	Aethylen-bromür	220°	0,233
	180°	1,041		170°	1,500		215°	0,852

Beim *Acetaldehyd*, welcher sich aber zersetzte, wurde eine ähnliche Erscheinung nicht beobachtet. — Zur Erklärung der gefundenen plötzlichen Aenderungen in der specifischen Wärme wird angenommen, dafs bei der *kritischen Temperatur* die gasbildenden Moleküle ihre geschlossenen Curven verlassen und nunmehr die geradlinigen Clausius'schen Bahnen beschreiben.

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 15, 168. — [2]) Daselbst, S. 522.

S. E. W. Oeberg[1]) hat die *specifische Wärme* von ungefähr 60 *Mineralien* bestimmt, und zwar mit Hülfe des Mischungscalorimeters von Regnault. Soweit die untersuchten Mineralien auch ihrer Zusammensetzung nach bekannt waren, finden sich auch die specifischen Wärmen derselben nach dem Gesetze von Woestyn berechnet und zwischen den Beobachtungsdaten und den berechneten Werthen herrscht eine gute Uebereinstimmung. Der Zweck dieser Arbeit war ein praktischer, metallurgischer.

A. Kurz[2]) giebt zunächst die Formel, welche das *Verhältnifs der äufseren und inneren Wärmeleitungsfähigkeit* aus der Temperaturvertheilung in einem an einem Ende erhitzten Stabe zu berechnen gestattet, und rechnet hiernach sodann die in die Lehrbücher übergegangenen Relativzahlen von Wiedemann und Franz auf das Verhältnifs der äufseren und inneren Wärmeleitungsfähigkeit um. Schliefslich wird die Anordnung eines diesbezüglichen Schulversuchs beschrieben.

A. Schleiermacher[3]) findet, dafs die Differenzen, welche einstweilen hinsichtlich der *Wärmeleitung der Gase* zwischen den von verschiedenen Beobachtern gelieferten Werthen bestehen, durch die Mängel der benutzten Methode zu erklären sind. Er hat deshalb neue Versuche angestellt und gelangt nun auf Grund derselben zur Ansicht, dafs die Theorie der Gase doch zur Erklärung der vorliegenden Thatsachen nicht ausreicht und somit der Erweiterung bedarf. — Da die Arbeit von rein physikalischem Interesse, so mufs bezüglich der Details auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

A. C. Mitchell[4]) berichtet über vorläufige Versuche zur Bestimmung der *Wärmeleitungsfähigkeit des Eises.* Er findet dieselbe = 0,005 (in absolutem Mafse C. G. S.). Das beobachtete Verfahren war folgendes: Ein verzinntes, oben offenes Gefäfs, in dessen Wände zwei Thermoëlemente eingesetzt waren, wurde mit Wasser gefüllt und zum Gefrieren gebracht, und sodann die Oberfläche des Eises abwechselnd von fünf zu fünf Minuten mit einer Kältemischung bedeckt, bezw. der freien Luft

[1]) Ann. Phys. Beibl. 12, 521. — [2]) Daselbst, S. 329. — [3]) Ann. Phys. [2] 34, 623. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 12, 45.

:zt. Die in Folge dessen nach einiger Zeit an den säulen beobachteten regelmäfsigen Schwankungen führten leitung des obigen Werthes.

Bellati und S. Lussana[1]) haben die *Wirkung des auf das Wärmeleitungsvermögen des krystallisirten Selens* cht. Sie bedienten sich dazu der bekannten Senarchen Methode, verwandten aber an Stelle des Wachses ein odid des Quecksilbers und Kupfers, welches bei gewöhn- 'emperatur lebhaft rothe Färbung zeigt, beim Erwärmen r 70° jedoch dunkle Chocoladenfarbe annimmt. Als Re- inden Sie, dafs das Wärmeleitungsvermögen des Selens 3elichtung gesteigert wird.

Kohlrausch[2]) bestimmte das *Wärmeleitungsvermögen* des ınd fand die interessante Thatsache, dafs weicher Stahl 80 Proc. besser leitet als harter und dafs ferner auch tungsvermögen für *Elektricität* der beiden Stahlsorten in ichen Verhältnifs steht.

C. Mitchell[3]) hat das *Wärmeleitungsvermögen* der *Kupfer, Eisen* und *Neusilber* bestimmt. Die Arbeit ist ederholung einer von Tait[4]) im Jahre 1878 ausgeführten chung. Die Apparate und die Methoden sowohl des ients als der Berechnung waren in beiden Fällen dieselben. iittelten Werthe finden sich nachstehend wiedergegeben:

	Wärmeleitungsvermögen bei			
	0°	100°	200°	300°
ı, gew. Versuch . . .	0,0131	0,0123	0,0115	0,0107
ı, der Stab gekühlt .	0,0119	0,01274	0,01358	0,01442
'er (Crown)	0,0776	0,0792	0,0808	0,0824
'er (C)	0,0520	0,0554	0,0588	0,0622
ilber	0,0068	0,0082	0,0096	0,0110

Berget[5]) hat Seine Versuche[6]) über die *Aenderung der eitungsfähigkeit des Quecksilbers mit der Temperatur* auf ıturen über 100° ausgedehnt und gleichzeitig auch einige

ızz. chim. ital. **17**, 391; Zeitschr. Kryst. **14**, 505 (Ausz.). — [2]) Ann. 33, 678. — [3]) Ann. Phys. Beibl. **12**, 522. — [4]) In den JB. nicht ngen. — [5]) Compt. rend. **106**, 1146; **107**, 171 und 1524. — [6]) JB. 09.

andere Metalle, wie Kupfer, Messing, Eisen, in den Kreis Seiner Untersuchungen gezogen. Der Leitungscoëfficient k wird als eine lineare Function der Temperatur angenommen, $k = k_0 (1 + \alpha t)$, und hierauf zunächst für die Temperaturgrenzen 0 bis 133° $\alpha = -0{,}001267$ berechnet. Für das Temperaturintervall 0 bis 300° berechnet sich dagegen α unter der gleichen Annahme $= -0{,}00045$. — Als *mittlere Wärmeleitungscoëfficienten für Kupfer, Messing* und *Eisen* werden die nachstehenden Werthe ermittelt:

Rothes Kupfer = 1,0405; Messing = 0,2625; Eisen = 0,1586.

W. E. Ayrton und J. Perry[1]) beschreiben in einer kurzen Notiz einen *Apparat* zur Bestimmung der *Wärmeausdehnung fester Körper*. Der zu untersuchende Draht bezw. Stab wird in eine Metallröhre gebracht und mit dem einen Ende derselben fest verbunden. Das andere Ende steht mit einer vergröfsernden Ayrton und Perry'schen Triebfedervorrichtung in Verbindung, welche die Längenänderungen direct anzeigt. Um die zu untersuchenden Drähte auf die gewünschte Temperatur zu bringen, wird durch die Metallröhre ein Strom von Wasser oder Dampf geleitet.

H. le Chatelier[2]) bestimmt die *Ausdehnungscoëfficienten* 0,1 m langer Stäbe in der Weise, dafs Er sie bei verschiedenen Temperaturen photographirt und den Abstand der Faden auf der Platte auf 0,01 mm genau mifst. Die Stäbe werden eventuell in einem Ofen erhitzt und die Temperatur mit einem Platin-Platin-Rhodiumelement gemessen. Für *Porzellan* wurde zwischen 0 und 1000° der constante Werth 0,0000036 erhalten, für *Eisen, Stahl, Gufseisen* und *Nickel* bei gewöhnlicher Temperatur 0,0000125. Dieser Werth steigt aber bis 1000° auf das Doppelte.

Th. Andrews[3]) hat die *Wärmeausdehnung* einiger *Eisen-* und *Stahlsorten* bei niedrigen Temperaturen bestimmt und findet für 1° im Mittel die nachfolgenden Ausdehnungscoëfficienten:

---

[1]) Chem. News 57, 210. — [2]) Compt. rend. 107, 862. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 43, 299.

Zwischen — 45 und 100°	. . . .	0,0000088
„ — 18 „ 100°	. . . .	0,000011
„ 100 „ 300°	. . . .	0,000014

Der Ausdehnungscoëfficient nimmt demnach mit der Temperatur ab. Für weichere Stahlsorten wurden ferner gröſsere Werthe erhalten als für harte. Die Beobachtungen wurden in der Weise ausgeführt, daſs Er 13 Zoll lange Stäbe in Kältemischungen von —45°, bezw. siedendes Wasser von 100° oder ein Oelbad von 300° brachte und nach dem Herausnehmen möglichst schnell deren Länge bestimmte.

G. Vicentini und D. Omodei [1]) haben Ihre Untersuchung über die *Wärmeausdehnung der Blei-Zinnlegirungen* in flüssigem Zustande [2]) fortgesetzt. Beim Mischen der Metalle im flüssigen Zustande tritt für die Legirungen von der Zusammensetzung $PbSn_2$ und $PbSn_3$ eine Volumcontraction ein, für alle übrigen dagegen eine Dilatation. Ferner sind die Volumänderungen beim Schmelzen für alle Legirungen kleiner als für die reinen Metalle. Diese Ergebnisse dürften mit den diesbezüglichen Ansichten E. Wiedemann's [3]) im Einklange stehen.

L. Godard [4]) hat Seine Arbeit über die *Diffusion der strahlenden Wärme* durch *Farbstoffe* [5]) fortgesetzt. Auf Grund Seiner spectroskopischen Untersuchungen unterscheidet Er für jeden Farbstoff einen charakteristischen Farbenton, welcher einerseits durch die Wellenlänge, andererseits durch die Intensität bestimmt wird. Ferner findet Er, daſs, wenn man das Diffusionsvermögen des *Bleiweiſses* in Bezug auf die strahlende Wärme und zwar für verschiedene Wärmequellen bestimmt, das Diffusionsvermögen der anderen Farbstoffe sich berechnen läſst, indem man jenes mit einem constanten Factor multiplicirt, der ein- für allemal zu bestimmen und für jede Substanz charakteristisch ist. — Beim Vergleich dieser so erhaltenen „*Proportionalitätscoëfficienten*“ mit den analogen Gröſsen, welche für die gleichen Farbstoffe die

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 3, 321; vgl. auch Ann. Phys. Beibl. 12, 177. — [2]) JB. f. 1887, 225. — [3]) Vgl. die JB. f. 1883, 50 ausgezogene Abhandlung. — [4]) Compt. rend. 106, 545. — [5]) JB. f. 1887, 211.

Beziehungen hinsichtlich des charakteristischen Farbentons wie
geben, stellte sich schliefslich eine vollständige Uebereinstimm
der beiden Werthe heraus. Eine grofse Anzahl derselben fin
sich in der citirten Abhandlung angegeben.

K. Ångström[1]) beschreibt eine neue Methode, absol
Messungen der *strahlenden Wärme* auszuführen, sowie
Instrument, das gestattet, die Sonnenstrahlung zu registriren.
einem guten *Actinometer* fordert Er, dafs die Wärmestrahlen dir
auf die absorbirende Substanz fallen und von dieser gleichmä
ohne Unterschied aufgenommen werden. Ferner verlangt
dafs die absorbirte Wärme schnell dem Calorimeter zugefü
wird und der Wasserwerth des letzteren leicht und sicher
ermitteln ist. Als Calorimeter benutzt er zwei kreisförm
Kupferplatten von 5 mm Dicke, deren Vorderseiten bestra
werden und deren Rückseiten durch einen Neusilberdraht leit
verbunden sind, sowie ferner gleichzeitig noch durch Kupferdrä
mit einem Galvanometer in Verbindung stehen. Die Kupf
platten werden abwechselnd den Sonnenstrahlen ausgesetzt r
in den Schatten gebracht, und wird aus den hierdurch bewirk
Ablenkungen der Galvanometernadel die Intensität der Wär
strahlung hergeleitet.

C. C. Hutchins[2]) hat gleichfalls ein *Instrument zur Mess
der strahlenden Wärme* construirt, welches im Wesentlichen
Thermoëlement darstellt. Durch einen cylindrischen Holzstop
von 6 cm Durchmesser sind zwei Kupferdrähte geführt, wel
auf der einen Seite mit einem Galvanometer, auf der ande
dagegen durch einen dünnen Metallstreifen, bestehend zur Häl
aus Kupfer, zur Hälfte aus Eisen, verbunden sind. Auf be
Enden des Stopfens sind Hülsen aus Hartgummi geschoben, wel
nur Oeffnungen für die Galvanometerdrähte besitzen, bezw.
einem kleinen centralen Ausschnitt versehen sind, so dafs Strah
auf den Eisen-Kupferstreifen fallen können. Ein unterhalb
letzteren angebrachter Hohlspiegel concentrirt die etwa vorl

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 12, 338. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 12, 471; Di
polyt. J. 269, 43 (Ausz.).

angenen Strahlen auf denselben. Die Intensität der Strahlung d durch den Ausschlag der Galvanometernadel angedeutet, Instrument soll sehr empfindlich sein.

H. Knoblauch[1]) hat die *elliptische Polarisation* der *Wärme-ahlen* bei der Reflexion von Metallen untersucht. Die Arbeit von rein physikalischem Interesse.

P. Duhem[2]) stellte Betrachtungen an über die *Natur der ösungs- und Verdünnungswärme.* Er zeigt, wie man unter gewissen dingungen die Lösungswärme eines bestimmten Quantums lz in einer bestimmten Menge Wasser berechnen kann, wenn an die folgenden Werthe kennt: 1) Die Beziehungen zwischen r Temperatur, der Concentration und dem Dampfdruck der isungen. 2) Die Beziehungen zwischen Temperatur, Druck und olumen des Wasserdampfes. 3) Die Gleichung für die Löslichkeit s Salzes. Ferner leitet Er Gleichungen ab für den Dampf-uck, die Verdünnungswärme und die specifische Wärme der isung, und zwar nicht allein für den Fall, dafs Salz wasserfrei Lösung geht, sondern auch unter der Voraussetzung, dafs sich sselbe hierbei ganz oder theilweise hydratisirt.

S. U. Pickering[3]) bestimmte die *Lösungswärmen* von *Brom, od* und *Schwefel* in einer Reihe verschiedener Lösungsmittel. benso ermittelte Er die *Lösungswärmen* einer Reihe *Salze* sowohl Wasser als in Alkohol. Nachstehend finden sich die erhaltenen Werthe wiedergegeben:

Lösungsmittel	Lösungswärme für 1 g-Atom Jod	Brom	Schwefel
Benzol	— 3,057 Cal.	— Cal.	— 0,690 Cal.
Chloroform	— 3,007 „	— 0,323 „	— 0,697 „
Chlorkohlenstoff	— 2,891 „	— 0,265 „	— 0,624 „
Schwefelkohlenstoff	— 2,504 „	— 0,007 „	— 0,469 „
Alkohol	— 0,857 „	—	—
Aether	— 0,768 „	—	— 1,499 „
Wasser	—	— 0,754 „	—
Chlorammoniumlösung	— 1,538 „	—	—
Jodkaliumlösung	— 0,546 „	—	—
Bromkaliumlösung	—	— 1,090 „	—

[1]) Ann. Phys. Beibl. 12, 667. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 568. — [3]) Chem. Soc. J. 53, 865.

Gelöste Substanz	Lösungsmittel für 1 g-Atom in Wasser	in Alkohol
Bromcalcium, $CaBr_2$	+ 23,293 Cal.	+ 21,471 Cal.
Chlorcalcium, $CaCl_2$	+ 18,723 „	+ 17,555 „
Jodcalcium, CaJ_2	+ 15,973 „	+ 19,833 „
Chlorzink, $ZnCl_2$	+ 15,220 „	+ 9,767 „
Chlorlithium, LiCl	+ 8,156 „	+ 11,743 „
Essigs. Natrium, $NaC_2H_3O_2$	+ 3,948 „	+ 1,274 „
Salpeters. Calcium, $Ca(NO_3)_2$	+ 3,943 „	+ 8,710 „
Jodnatrium, NaJ	+ 1,404 „	+ 4,587 „
Salpeters. Lithium, $LiNO_3$	+ 0,331 „	+ 4,655 „
Quecksilberchlorid, $HgCl_2$	— 2,116 „	0,0 „
Chlorcalcium, $CaCl_2 . 6 H_2O$	— 4,251 „	— 2,563 „
Salpeters. Magnesium, $Mg(NO_3)_2 . 6 H_2O$	— 4,547 „	+ 0,936 „
Salpeters. Calcium, $Ca(NO_3)_2 . 4 H_2O$.	— 8,354 „	— 1,835 „

T. W. Richards [1]), J. W. Fay [2]) und S. U. Pickering [3]) haben Beiträge zur Kenntnifs der *Bildungswärmen der Chloride und Sulfate* geliefert. Fay hat den Wärmewerth der Umsetzung einiger Sulfate mit Baryumchlorid gemessen und für die verschiedenen Salze eine verschiedene Wärmetönung gefunden. Die Resultate stimmen aber im Allgemeinen mit denjenigen von J. Thomsen [4]) überein. Richards hat dagegen beim Fällen einiger Metallchloride mit Silbernitrat eine constante Wärmeentwickelung von durchschnittlich 16,65 Cal. gefunden und daraus den Schlufs gezogen, dafs die Differenz zwischen der Bildungswärme äquivalenter Mengen von Chloriden und Nitraten in wässeriger Lösung für jedes Metall oder basisches Radical dieselbe ist. Pickering klärt diesen Widerspruch auf und zeigt überdies, dafs sich die angegebenen Resultate im Voraus erwarten liefsen.

A. Bodisko [5]) ermittelte die *Lösungswärme des wasserfreien Lithiumjodids* zu 14,886 Cal. Nach J. Thomsen [6]) beträgt die Wärmetönung Li + J + aq. = 76,100 Cal., es berechnet sich somit die *Bildungswärme* des wasserfreien Lithiumjodids aus den Elementen zu 61,214 Cal. Dieser Werth ist um 8,786 Cal. geringer als die Bildungswärme des Lithiumoxyds und die Verhältnisse liegen hier somit umgekehrt, wie bei den übrigen Alkalien, bei

[1]) Chem. News 57, 16. — [2]) Daselbst, S. 36. — [3]) Daselbst, S. 75. — [4]) Thermochemie III, S. 505. — [5]) Ber. (Ausz.) 1888, 586. — [6]) Thermochemie III, S. 227.

denen regelmäfsig die Bildungswärme des Jodids gröfser ist als diejenige des Oxyds.

Békétoff[1]) hat die *Verbindungswärmen* bestimmt, welche lem *Kalium-* und dem *Lithiumoxyd* zukommen und findet den on Ihm aufgestellten Satz bestätigt, dafs bei Verbindungen von .ektropositiven und elektronegativen Elementen die Verbindungsiergie desto gröfser ist, je mehr sich das Verhältnifs der Atomwichte jener Elemente der Einheit nähert. Er giebt die lgenden Zahlen:

	Verhältnifs d. Atomgew.	Verbindungswärme
Lithiumoxyd	14 : 16	140 Cal.
Natriumoxyd	46 : 16	100 „
Kaliumoxyd	78 : 16	97 „

N. Beketow[2]) hat die *Bildungswärme der Oxyde und ydroxyde des Rubidiums* ermittelt. Bei der Einwirkung des etallischen Rubidiums auf Wasser werden 96,4 Cal. entwickelt. ddirt man hierzu die Bildungswärme des Wassers = 68,4 Cal., so giebt sich diejenige des Rubidiumhydroxydes aus den Elementen = 164,8 Cal. *Die Hydratationswärme des Rubidiumoxydes* wurde zu),9 Cal. ermittelt, und demnach berechnet sich die frei werdende 'ärme bei der Verbindung des Rubidiums mit Sauerstoff = 94,9 Cal. Diese Zahl ist niedriger, als der entsprechende 'erth beim Kalium, und es bestätigt somit das Gesetz, dafs die xydationswärme bei den Alkalimetallen mit der Zunahme des tomgewichts beständig abnimmt.

J. Thomsen[3]) und ebenso W. Nernst[4]) geben neue Unterachungen über die *Bildungswärme der Quecksilberverbindungen.* 'homsen hatte früher[5]) Zahlen erhalten, welche von Seiten)stwald's[6]) als unrichtig vermuthet wurden, weil sie die inalogie zwischen Quecksilber, Kupfer und Silber vermissen iefsen, und auch dem Verhalten der Quecksilberverbindungen in len galvanischen Elementen nicht entsprachen. Thomsen giebt

---

[1]) Petersb. Acad. Bull. 32, 186. — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 424. —) Zeitschr. phys. Chem. 2, 21. — [4]) Daselbst, S. 23. — [5]) JB. f. 1875, 80. — [6]) Persönliche Mittheilung.

nunmehr auf Grund einiger vorläufiger Versuche an, dafs Sei[illegible] früheren Bestimmungen um etwa 8,67 Cal. für jedes Atom Quec[illegible] silber, welches in die Verbindung eingeht, zu grofs ausgefallen sind. W. Nernst hat die betreffenden Versuche wiederholt und für *Quecksilberbromid* den Werth 40,5 Cal. ermittelt, während Thomsen früher 50,6 gefunden hatte. Der Widerspruch, welcher zwischen der Bildungswärme des Quecksilberbromids und anderweitigen Beobachtungsdaten bestand, ist somit gehoben. — Die Bildungswärme des *Cadmiumbromids* in wässeriger Lösung wurde von Nernst in Uebereinstimmung mit den Thomsen'schen[1]) Angaben gefunden.

de Forcrand[2]) hat die *Bildungswärme des zweibasischen Natriumglycerinats*, $C_3H_6Na_2O_3$, bestimmt, und findet, dafs das zweite Natriumatom weit weniger stark gebunden ist als das erste. Es bleibt jedoch zu bemerken, dafs die Verbindung sehr unbeständig ist und nicht rein dargestellt werden konnte.

Derselbe[3]) bestimmte ferner noch die *thermischen Constanten des Natriumglycolalkoholats*. Die Lösungswärme der in trockener Luft beständigen, krystallisirten Mononatriumverbindung beträgt + 6,01 Cal.

A. Combes[4]) giebt neue Versuche über die *Bildungswärmen der Acetylacetonate*. Das *Acetylaceton*, $CH_3.CO-CH_2-CO-CH_3$, vermag bekanntlich ein Atom der centralen Gruppe CH_2 gegen Metall auszutauschen. Die Bildungswärme der betreffenden *Kaliumverbindung* wird zu 10,95 Cal. ermittelt, ferner dessen Lösungswärme gleich — 0,05 Cal. Die Lösungswärme des Acetylacetons beträgt — 0,55 Cal. Die *Kupferverbindung* des Acetylacetons ist unlöslich, die auftretende Wärmetönung beträgt + 20,8 Cal. Ist ein Wasserstoffatom der centralen CH_2-Gruppe durch ein Alkoholradical ersetzt, so kann das zweite Wasserstoffatom gleichfalls noch durch Metall ersetzt werden. Die Bildungswärme der betreffenden *Methylkaliumverbindung* beträgt + 10,37 Cal., diejenige der *Aethylkaliumverbindung* + 9,77 Cal. Beide Körper

---

[1]) Thermochemie III, S. 285. — [2]) Compt. rend. **106**, 746. — [3]) Daselbst **107**, 343. — [4]) Bull. soc. chim. [2] **49**, 910.

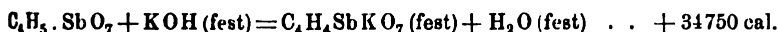
sind aber verhältnifsmäfsig unbeständig und zersetzen sich langsam mit Wasser. — Die Verbindungswärme der Kaliumverbindung des *Acetessigäthers* wurde zu + 7,45 Cal. gefunden.

G. Massol[1]) bestimmte die *Bildungswärmen* der *Malonate des Kaliums und Natriums* und fand dieselben geringer als die der entsprechenden Oxalate, entsprechend dem Gesetz, dafs die Acidität der homologen Säuren mit dem steigenden Molekulargewicht abnimmt.

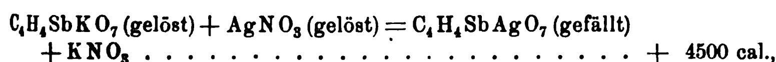
Die Arbeiten von Guntz[2]) über die *Antimontartrate* und *Brechweinstein*, welche wesentlich die thermischen Constanten (*Bildungs-* und *Neutralisationswärmen*) dieser Salze enthalten, sind sehr ausführlich in der unten[3]) bezeichneten Quelle erschienen. Er bestimmte sodann noch die Bildungswärmen von *weinsaurem Antimonylbaryum* und weinsaurem Antimonylsilber, wobei folgende Daten erhalten wurden:


$C_4H_5SbO_7$ (fest) + $\frac{Ba(OH)_2}{2}$ (fest) = $C_4H_4Sb\,baO_7$ (fest) + H_2O (fest) + 21 900 cal.

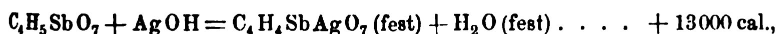
Im Vergleich hierzu fand sich:


$C_4H_5 . SbO_7$ + KOH (fest) = $C_4H_4SbKO_7$ (fest) + H_2O (fest) . . + 34 750 cal.

Als *Hydratationswärme* des *weinsauren Antimonylbaryums* ergab sich + 2200 cal. Zur Bestimmung der Bildungswärme des *weinsauren Antimonylsilbers* fällte Er eine Lösung von salpetersaurem Silber durch eine äquivalente von Brechweinstein, wobei erhalten wurde:


$C_4H_4SbKO_7$ (gelöst) + $AgNO_3$ (gelöst) = $C_4H_4SbAgO_7$ (gefällt)
+ KNO_3 . . . . + 4500 cal.,

woraus sich berechnet:


$C_4H_5SbO_7$ + AgOH = $C_4H_4SbAgO_7$ (fest) + H_2O (fest) . . . . + 13000 cal.,

allerdings unter Vernachlässigung der sehr geringen Löslichkeit des Antimonylsilbers.

P. Petit[4]) bestimmte die *Bildungswärme des Anilins* und zwar auf doppeltem Wege, einmal durch Verbrennen des Anilins mit comprimirtem Sauerstoff, das andere Mal durch Reduction

[1]) Compt. rend. 107, 393. — [2]) JB. f. 1886, 1352; f. 1887, 243 f. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 13, 388 bis 411. — [4]) Compt. rend. 106, 1087.

des Nitrobenzols mit Chromchlorür. Auf dem ersteren Wege gelangte Er zu dem Werthe 13,0 Cal., auf dem zweiten Wege zu 12,4 Cal.

L. Vignon[1]) hat die *Wärmetönung* bestimmt, welche bei der Umwandlung einiger Nitrokörper in die entsprechenden *Diazoverbindungen* eintritt. Er findet, dafs, wenn *Anilin* durch Behandeln mit Natriumnitrit in schwach salzsaurer Lösung in *Diazobenzol* übergeführt wird, 31,4 Cal. frei werden. Für o-Toluidin wird der Werth 33,6 Cal. und für p-Toluidin 33,1 Cal. erhalten. Diese starke Wärmetönung ist aber durch die gleichzeitige Bildung von Wasser und Chlornatrium bedingt. Vignon bringt deshalb die entsprechenden Bildungswärmen in Abzug und findet nun, dafs den unbeständigen Diazoverbindungen eine geringe negative Wärmetönung zuzuschreiben ist.

Derselbe[2]) untersuchte auch das Verhalten einiger Salze des *p-Phenylendiamins* in thermochemischer Hinsicht. Die Lösungswärme des krystallisirten p-Phenylendiaminhydrats, $C_6H_4(NH_2)_2 . 2H_2O$, beträgt — 7,4 Cal., diejenige der wasserfreien Verbindung 3,8 Cal. Die *Hydratationswärme* berechnet sich somit zu 3,6 Cal. Als *Neutralisationswärmen* wurden folgende Werthe ermittelt (1 g-Molekül in 10 Litern Wasser):

	mit $^1/_2$ Aeq.	mit 1 Aeq.
Salzsäure	8,8 Cal.	14,7 Cal.
Essigsäure	7,2 „	8,4 „
Schwefelsäure	9,6 „	19,2 „
Oxalsäure	8,8 „	22,2 „

Bei den beiden ersten Salzen bewirkt ein ganzes Aequivalent Säure nicht die doppelte Wärmetönung wie ein halbes, dagegen sehr wohl und darüber hinaus bei den letzten Verbindungen. Dies rührt aber daher, dafs die betreffenden neutralen Salze unlöslich sind und krystallinisch ausfallen.

Derselbe[3]) hat ferner die *Neutralisationswärmen des Anilins, Monomethylanilins und Dimethylanilins* bestimmt. Er findet für Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure die nachstehenden Werthe:

---

[1]) Compt. rend. **106**, 1162. — [2]) Compt. rend. **106**, 1671; Bull. soc. chim. [2] **50**, 152. — [3]) Compt. rend. **106**, 1722; Bull. soc. chim. [2] **50**, 155.

	Salzsäure	Schwefelsäure	Essigsäure
Anilin	7,38 Cal.	8,75 Cal.	3,85 Cal.
Monomethylanilin . . .	6,91 „	8,06 „	—
Dimethylanilin	6,81 „	7,60 „	—

e Einwirkung der Essigsäure auf das Mono- und das Dimethyl-ilin war so schwach, dafs sie nicht gemessen werden konnte. n zweites Aequivalent Essigsäure entwickelte dagegen mit ilin noch 2,14 Cal., während ein zweites Aequivalent der übrigen uren nur noch eine geringe Wärmetönung veranlafste. Ersteres darin begründet, dafs das Acetat nicht im festen Zustande istirt und sich auch in der Lösung nur unvollständig bildet. n Vergleich mit den Neutralisationswärmen des Ammoniaks d Trimethylamins zeigt schliefslich, dafs die Substitution der ethylgruppe im Ammoniak die Basicität nur sehr wenig hwächt, sehr erheblich dagegen die Substitution der Benzylgruppe.

A. Haller und A. Guntz[1]) haben die *Neutralisationswärmen s Cyanmalonsäureäthers, des Acetyl- und Benzoylcyanessigsäure-hers* bestimmt. Die genannten Körper enthalten bekanntlich ein Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom, welches durch Natrium er Baryum ersetzt werden kann. Den betreffenden Reactionen tsprechen die folgenden Wärmewerthe:

Baryumcyanmalonsäure-Aethyläther	15,0 Cal.
Natriumcyanmalonsäure-Aethyläther	15,2 „
Natriumbenzoylcyanessigsäure-Aethyläther . .	11,85 „
Natriumacetylcyanessigsäure-Aethyläther . . .	12,15 „

Die beiden ersteren Werthe beziehen sich auf die wässerige, letzteren dagegen auf die alkoholische Lösung. Die genannten ter sind hiernach in Bezug auf ihre Basicität den starken ganischen Säuren an die Seite zu stellen.

Massol[2]) untersuchte vom thermochemischen Gesichtspunkte s die *Neutralisation* der *Malonsäure* durch lösliche Basen. fand zunächst die *Lösungswärme*[3]) der letzteren im Mittel zu 4490 cal. (für das Aequivalent in 200 H_2O) und zwar bei 20°. *Neutralisationswärmen* mit Natron, Kali, Ammoniak, Baryt,

---

[1]) Compt. rend. 106, 1473. — [2]) Daselbst 107, 257. — [3]) Vgl. Gal und rner, JB. f. 1886, 219.

Strontian und Kalk giebt folgende Tabelle wieder, welche übrigens nur die Mittelwerthe aus den einzelnen Versuchen enthält.

Temperatur: 20°.

Salze	Natrium		Kalium		Ammonium		Baryum		Strontium		Calcium	
	neutr.	sauer	neutr.	sauer	neutr.	sauer	neutr.	sauer	neutr.	sauer	neutr.	sauer
Calorien (Mittelw.) .	13 600	13 050	13 940	13 360	12 900	12 140	16 640	13 390	13 415	13 485	13 600	[illegible]
Summa . .	+ 26 650 cal.		+ 27 300 cal.		+ 25 040 cal.		+ 30 130 cal.		+ 26 900 cal.		+ 27 0[illegible]	

Diese Werthe resp. die für das Natriumsalz allein sind in leidlicher Uebereinstimmung mit den von Gal und Werner[1]) gefundenen.

F. Stohmann[2]) giebt eine tabellarische Zusammenstellung aller derjenigen *Verbrennungswärmen*, welche von Ihm selbst bezw. in Gemeinschaft mit anderen Forschern ermittelt worden sind.

Scheurer-Kestner und Meunier-Dollfus[3]) haben Ihre *Steinkohlen*untersuchungen[4]) fortgesetzt und einestheils neun englische, anderentheils neun nordfranzösische Producte untersucht. Die Ergebnisse finden sich tabellarisch zusammengestellt und geben zu keinen Bemerkungen von allgemeinem Interesse Veranlassung.

Scheurer-Kestner[5]) empfiehlt das *Thomson'sche Calorimeter*[6]) zur Bestimmung des Heizwerthes der *Steinkohle*. Die Kohle wird mit einem Gemisch von Kaliumnitrat und Kaliumnitrit verbrannt und die Verbrennungsgase entweichen aus einer Glocke durch das Wasser des Calorimeters. Für alle praktischen Zwecke ist die hierbei erreichte Genauigkeit genügend.

Derselbe[7]) bestimmte sodann mit Hülfe des Calorimeters von Fabre und Silbermann unter Verwendung von reinem Sauerstoff

[1]) Vgl. Gal und Werner, JB. f. 1886, 219. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 29. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 49, 419, 862. — [4]) JB. f. 1887, 257. — [5]) Compt. rend. 106, 941. — [6]) JB. f. 1869, 108. — [7]) Compt. rend. 106, 1092, 1160, 1230; Ann. chim. phys. [6] 15, 262.

r eine ganze Reihe von französischen *Steinkohlen* die *Verennungswärme*, konnte dieselbe indefs nicht nach einer einchen Regel mit der Zusammensetzung in Beziehung bringen. en höchsten Heizwerth zeigten die Kohlen von Creusot, bis ,62 Cal., den niedrigsten diejenigen von Saarbrücken, bis 8,22 Cal.

Berthelot und Recoura[1]) und ebenso Berthelot und ›onguinine[2]) publicirten Ihre verschiedenen Untersuchungen[3]) über die Verbrennungswärme einer Reihe von organischen Substanzen noch einmal ausführlicher.

A. Horstman[4]) erörtert, dafs die rein chemische Forschung dazu geführt habe, für das *Benzol* und seine Derivate von gleicher Sättigung eine eigenartige Gleichgewichtslage der chemischen Anziehungskräfte anzunehmen, und gelangt sodann durch Betrachtung der physikalischen Eigenschaften zu ähnlichen Schlüssen. Die vom Wasserstoff befreiten Valenzen des Kohlenstoffs sind im Benzol nicht nach Art der Fettkörper gesättigt, weder durch gewöhnliche einfache, noch durch sogenannte doppelte oder Aethylenbindungen, und in Bezug auf ihre Festigkeit steht die Benzolbindung in der Mitte zwischen jenen beiden Bindungsarten. Aehnlich steht es nun in physikalischer Beziehung. Nach der Lichtbrechung und nach der Dichte erscheint dasselbe als eine ungesättigte Verbindung, nach der *Verbrennungswärme* dagegen als eine gesättigte. Sein physikalisches Verhalten weist es also gleichfalls in die Mitte zwischen die beiden Classen der Fettkörper.

J. Ossipow[5]) hat die *Verbrennungswärme* der nachstehend erwähnten organischen Verbindungen (*Kohlenwasserstoffen* und *Säuren*) ermittelt. Die Bestimmungen wurden gleichfalls mit der calorimetrischen Bombe ausgeführt.

Stilben (Schmelzpunkt 124 bis 125°)	1771,7 Cal.
Mononaphten (Siedepunkt 135 bis 136°)	1380,7 „
Isomononaphten (Siedepunkt 150 bis 151°)	1381,7 „
Sorbinsäure	728,9 „
Terebinsäure	789,2 „
Zimmtsäure	1028,3 „
Atropasäure	1042,6 „

[1]) Ann. chim. phys. [6] 13, 289, 304, 340. — [2]) Daselbst, S. 321. — [3]) JB. f. 1887, 251. — [4]) Ber. 1888, 2211. — [5]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 646.

P. Petit[1]) ermittelte mit Hülfe der Berthelot'schen cal metrischen Bombe *die Verbrennungswärmen* der nachstehen isomeren *Amine* von der Formel C_7H_9N:

o-Toluidin	963,7 Cal.
m-Toluidin	964,6 "
p-Toluidin (fest)	957,9 "
Benzylamin	967,6 "
Monomethylanilin	973,1 "

Die auftretenden Differenzen scheinen somit verhältnifsmä gering zu sein.

Derselbe[2]) giebt sodann noch die *Verbrennungswärmen* eini *Azoderivate* des *Benzols*; dieselben sind gleichfalls mit der cal metrischen Bombe ermittelt, zum Theil in der Weise, dafs die verbrennende Substanz in dünne Collodiumkapseln eingeschlos und der Wärmewerth dieser Hülle in Abzug gebracht wu Nachstehend sind die gefundenen Werthe wiedergegeben:

Oxyazobenzol	1529,6 Cal.
Azobenzol	1555,0 "
Hydrazobenzol	1598,0 "
Phenylhydrazin	805,2 "

Aufserdem wurde noch die Wärmetönung des flüssigen Phe hydrazins bei der Auflösung in verdünnter Salzsäure zu 8,9 ermittelt. Das feste Chlorhydrat lieferte den Werth 5,96 Ca

Longuinine[3]) bestimmte die *Verbrennungswärmen* eini *isomerer Säuren.* Für *Ita-*, *Citra- und Mesaconsäure* erhielt nahezu dieselben Werthe, für *Fumar- und Maleïnsäure* dage verschiedene. Die Versuche wurden mit der calorimetris Bombe ausgeführt. Nachstehend finden sich die erhalte Werthe wiedergegeben:

Fumarsäure	318,2 Cal.
Maleïnsäure	331,7 "
Mesaconsäure	479,0 "
Citraconsäure	477,9 "
Itaconsäure	476,6 "

[1]) Compt. rend. **107**, 266. — [2]) Daselbst **106**, 1668. — [3]) Das S. 1289.

Derselbe[1]) bestimmte ferner die *Verbrennungswärme* des on Griner[2]) entdeckten *Kohlenwasserstoffs* $CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$ nd fand den Werth 847,4 Cal. Das analog constituirte *Dipro-ırgyl* entwickelt bei der Verbrennung 853,6 Cal., *Benzol* 776 Cal.

Derselbe[3]) ermittelte *für einige Fettsäuren* die folgenden *'erbrennungswärmen*:

Malonsäure	208,6 Cal.	Korksäure ($C_8H_{14}O_4$)	992,4 Cal.
Bernsteinsäure . . .	356,1 „	Sebacinsäure	1295,7 „
Brenzweinsäure . . .	511,7 „	Isobuttersäure . . .	473,7 „

Derselbe[4]) giebt ferner an, dafs die Verbrennungswärmen ır *Rechts-* und *Links-Camphersäure* übereinstimmen.

Schliefslich werden von Demselben[5]) noch die folgenden erbrennungswärmen angegeben, welche gleichfalls mit der calori-etrischen Bombe ermittelt sind:

Laurineencampher (rechtsdrehend)	1402,2 Cal.
Matricariacampher (linksdrehend)	1414,0 „
Campher (racémique, inactiv)	1413,4 „
Borneol aus Dryobalanops	1464,7 „
Borneol aus Baldrianöl (linsdrehend)	1472,5 „
Borneol, inactiv	1473,8 „
Terpineol (inactiv)	1467,7 „
Kautschinhydrat	1475,1 „
Terpineol (linksdrehend)	1478,1 „ 1474,6 „
Borneol aus Camphen	1470,8 „
Eucalyptol (flüssig)	1460,1 „
Terpenhydrat	1448,0 „
Terpin	1454,4 „

H. le Chatelier[6]) erörtert in einer Reihe weiterer Notizen[7]) ie *Gesetze des chemischen Gleichgewichts*. Es handelt sich im Vesentlichen um thermodynamische Betrachtungen von rein ıeoretischem Interesse. Neues dürfte sich überdies darin nicht ıden.

P. Duhem[8]) macht Le Chatelier gegenüber seine Priori-tsansprüche geltend, welche wohl begründet erscheinen.

---

[1]) Compt. rend. **106**, 1472. — [2]) JB. f. 1887, 706. — [3]) Compt. rend. **7**, 597. — [4]) Daselbst, S. 624. — [5]) Daselbst, S. 1005 und S. 1165. — Daselbst **106**, 355, 598, 1008, 1343. — [7]) JB. f. 1887, 259. — [8]) Compt. ıd. **106**, 485, 846.

Ch. Lüdeking[1]) liefert einen Beitrag zum *Chemismus der Verbrennung*. Die charakteristische Rothfärbung einer mit etwas *Titansäure* versetzten Sodaperle in der Reductionsflamme eines Bunsen'schen Brenners beruht bekanntlich auf der Bildung der Verbindung $3\,TiN_2 \,.\, TiCy_2$. Diese Rothfärbung tritt aber nach den gegebenen Versuchen auch dann ein, wenn das Brennmaterial keinen Stickstoff enthält, z. B. reines Methan zur Verwendung gelangte. Hieraus wird geschlossen, dafs der Stickstoff der Atmosphäre allgemein sich chemisch betheiligt bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen unter vorübergehender Bildung von *Cyan* oder Cyanwasserstoff. Stickstoff und Kohlenstoff könnten sich demnach bei hoher Temperatur mit einander verbinden.

A. v. Oettingen und A. v. Gernet[2]) haben die Lichterscheinung studirt, welche die *Knallgasexplosion* in einem geschlossenen Eudiometer begleitet. Diese Lichterscheinung wurde durch einen rotirenden Spiegel aus einander gelegt und photographisch fixirt. Um letzteres zu ermöglichen, mufsten die Gefäfswände des Eudiometers mit geeigneten Metallsalzen bedeckt werden, da das Knallgas selbst keine wirksamen Strahlen aussendet. Die erhaltenen Bilder stellten fortschreitende Wellen vor, welche indefs nicht die Explosion selbst, sondern die durch dieselbe hervorgerufenen Stofswellen repräsentiren. Neben einer Hauptwelle waren auch mehrere Nebenwellen bemerkbar, und dies wird dahin gedeutet, dafs die Verbrennung des Knallgases — entsprechend der Ansicht Bunsen's — nicht auf einmal, sondern successive in einer Reihe von Partialexplosionen erfolge.

J. M. Tschelzow[3]) macht Vorschläge zur *Messung der Explosionskraft* zum Zwecke, exacte Vergleichungen über die Wirkung der verschiedenen Sprengkörper vornehmen zu können. Ferner giebt Er an, dafs eine von Ihm empfohlene Substanz das feuchte Pyroxylin (mit 20 Proc. Wasser) an Wirksamkeit bedeutend überragt.

H. F. Weber[4]) hat die *Temperatur* ermittelt, *bei welcher ein*

---

[1]) Ann. Chem. 247, 122. — [2]) Ann. Phys. [2] 33, 586. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1195. — [4]) Daselbst, S. 772.

Körper zu glühen beginnt, und findet, dafs sich die verschiedenen Substanzen nicht gleich verhalten. *Platin* zeigt diese Erscheinung schon bei 390°, *Gold* bei 477° und *Eisen* bei 377°, doch dürften verschiedene Beobachter in Folge verschiedener Beschaffenheit des Auges zu verschiedenen Resultaten gelangen. Nach älteren Versuchen von Draper sollten alle Körper gleichmäfsig bei 525° zu glühen beginnen. Was die Natur der zuerst auftretenden Lichtstrahlen betrifft, so wird angegeben, dafs sie im Beugungsspectrum die Stelle von Gelb und Grüngelb einnehmen. Mit steigender Temperatur dehnt sich das Spectrum sodann nach beiden Seiten aus.

W. Ramsay und S. Young[1]) haben Ihre Arbeiten über *Verdampfung und Dissociation*[2]) fortgesetzt und zunächst die thermischen Constanten *des Propylalkohols* ermittelt. Die kritische Temperatur wird zu 263,7°, der kritische Druck zu 38,12 mm angegeben. Die betreffende Abhandlung stellt nur einen kurzen Auszug aus einer gröfseren Arbeit dar.

A. Irving[3]) hat Seine[4]) Studien über die *Dissociation durch Contactwirkung* fortgesetzt und liefert einige weitere diesbezügliche Notizen.

H. le Chatelier[5]) leitet für die *Dissociation der Kohlensäure* aus der Theorie des chemischen Gleichgewichts eine Formel her, welche die bisherigen experimentellen Bestimmungen zusammenfafst und mit den betreffenden Beobachtungsdaten gut übereinstimmt.

E. Wiedemann[6]) wendet sich gegen die von Arrhenius[7]) aufgestellte Ansicht, wonach die in wässeriger *Lösung* elektrolytisch leitenden *Salze* in ihre Ionen *dissociirt* sind. Er findet, dafs die Gefrierpunktserniedrigungen, welche der Planck'schen Formel nicht entsprechen, einfacher durch die Annahme erklärt werden können, dafs in der Nähe des Gefrierpunktes mehrere liquidogene Moleküle zu einem solidogenen Eismolekül zusammen-

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 44, 378. — [2]) JB. f. 1887, 198. — [3]) Chem. News 58, 153. — [4]) JB. f. 1886, 232. — [5]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 782. — [6]) Daselbst, S. 241. — [7]) JB. f. 1887, 265.

treten. Desgleichen giebt Er an, dafs das Auftreten von tiven Eigenschaften, welches Arrhenius zu Gunsten Ansicht aufführt, auch bei festen und flüssigen Substanzen kommt, welche doch bestimmt nicht aus freien Atomen best

W. Ostwald[1]) vertheidigt gegenüber E. Wiedemann (ober obige Ansicht von Arrhenius. Nach Ihm ist die Wiedemann'sche Annahme deshalb zu verwerfen, weil sie nicht die Thatsache klären kann, dafs Nichtelektrolyte stets die normale Gefrierpunkts- erniedrigung zeigen. Ferner stellt Er das Auftreten der additiven Eigenschaften nicht als eine Stütze, sondern als eine Folgerung der Arrhenius'schen Theorie hin, und schliefslich findet Er, dafs die Complicirtheit der elektrolytischen Erscheinungen wesentlich durch die letztere vereinfacht wird.

M. Planck[2]) macht zu den oben genannten Ausführungen von E. Wiedemann darauf aufmerksam, dafs die *abnormen Gefrierpunktserniedrigungen* nicht anstatt durch eine *Dissociation* des *gelösten* Stoffes in die Ionen durch eine Veränderung des Lösungsmittels erklärt werden können, da nach Seiner Formel die Gefrierpunktserniedigung unabhängig ist von der Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels.

A. Potilitzin[3]) hat in Fortsetzung Seiner[4]) Untersuchungen auch die *Zersetzungsgeschwindigkeit* des *chlorsauren Lithiums* eingehend studirt. Die Untersuchung geschah in früher (l. c.) erwähnter Art. Es ergab sich, dafs die *Dissociation* des wasserhaltigen Salzes $(LiClO_3)_2 . H_2O$ bei 270° beginnt, aber erst bei 323° in ein lebhafteres Stadium tritt, so dafs dasselbe bei dieser Temperatur innerhalb 3 Stunden 25 Minuten 2,85 Proc. Sauerstoff verlor. Sind bei 348° etwa 37 Proc. des letzteren ausgetreten, so tritt zunächst ein vollständiger Stillstand in der Zersetzung ein, so dafs dieselbe erst bei höherer Temperatur wieder von statten geht: bei 368° treten dann 40 Proc., bei 383° 41,6 Proc. aus. (Der theoretisch mögliche Verlust, bei Austritt sämmtlichen Sauerstoffs, ist 53,03 Proc.) Es geht aus dieser sprungweisen Zersetzung hervor, dafs dieselbe unter Bildung von

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 243. — [2]) Daselbst, S. 343. — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 698. — [4]) JB. f. 1887, 261 f.

schenproducten stattfindet, als welches das *überchlorsaure* Lithium auftritt, das für sich schwieriger als das Chlorat zersetzt wird. Es scheint daher das letztere durch Erwärmen nach folgender Gleichung zu zerfallen: $2\,LiClO_3 = LiCl + LiClO_4 + O_2$, wenn auch numerisch nicht in diesem Sinne, zumal ein Theil des auftretenden Chlorlithiums in sein Oxyd übergeht. Zur Feststellung des quantitativen Verlaufs der Reaction wurde nach jeweiligem Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur ein Theil der gewogenen Masse nach dem Auflösen direct mit Silbernitrat, ein anderer erst nach der Behandlung mit starker Salzsäure (in bestimmter Menge?) mittelst Silberlösung titrirt, wodurch einerseits der Gehalt an Chlorid, andererseits derjenige an Chlorat zu ermitteln war, das Perchlorat aber (da es hierbei unzersetzt blieb) durch die Differenz sich ergab. Derart fand Er, dafs bei 368° die Zersetzung entsprechend der Gleichung $3\,LiClO_3 = 2\,LiCl + LiClO_4 + 5\,O$ verläuft, während zu Ende der Reaction, nachdem bereits 39 Proc. Sauerstoff ausgeschieden sind, die Gleichung gilt: $5\,LiClO_3 = 4\,LiCl + LiClO_4 + 11\,O$. In keinem Falle indefs entspricht der Reactionsverlauf dem Grundsatz der gröfsten Arbeit. Uebrigens geht Hand in Hand mit der Bildung des Lithiumperchlorats aus dem Chlorat auch die umgekehrte Reaction: $A\,LiClO_4 = n\,LiCl + m\,LiClO_3 + p\,O$ vor sich. — Das *überchlorsaure Lithium*, $LiClO_4 . 3\,H_2O$, dissociirt sich von 380° an, und zwar ist die Zersetzung zwischen 415 bis 436° am gröfsten, bei welcher Temperatur 22 bis 23 Proc. Sauerstoff entbunden werden; im Uebrigen verläuft sie analog derjenigen des Lithiumchlorats, allerdings mit dem Unterschiede, dafs die Periode der gröfsten Zersetzung beim Perchlorat erheblich weiter vom Anfangsstadium entfernt ist als beim Chlorat. Die Menge des aus dem Perchlorat entstehenden Chlorats beträgt bei 415° anfangs nur 0,55 Proc., steigt dann allmählich auf 3 Proc. und fällt danach wieder rasch. — Da obige Dissociationsvorgänge nicht nach dem Princip des Arbeitsmaximums gedeutet werden können, so recurrirt Potilitzin auf eine früher von Ihm[1])

[1]) JB. f. 1881, 12 ff.

bereits ausgesprochene Ansicht, wonach bei einer jeden chemischen Umsetzung das chemische Gleichgewicht von der Gröſse der Atomgewichte der in Reaction tretenden Verbindungen, von ihrer Masse sowie dem bei ihnen vorhandenen Vorrath an innerer und äuſserer Energie abhängt.

W. Müller-Erzbach[1]) hat die *Dissociation einiger Alaune* und des *essigsauren Natrons* untersucht. Beim *Kalium-* und *Ammoniumalaun* sind die zuerst entweichenden neun Krystallwassermoleküle lockerer gebunden als die übrigen drei. Das an neunter Stelle entweichende Molekül scheint einer besonderen Bindung eigen zu sein, doch wird diese Angabe nicht als sicher hingestellt. *Natrium-* und *Chromalaun* verlieren dagegen zunächst nur 6 Mol. Krystallwasser und die übrigen sechs sind gleichfalls gleichmäſsig gebunden. Das *essigsaure Natrium* giebt seine 3 Mol. Krystallwasser ohne Unterschied leicht und vollständig ab.

Lescoeur und Mathurin[2]) haben durch neue Untersuchungen den Beweis erbracht, daſs die *Alaune* constant 12 Moleküle *Krystallwasser* einschlieſsen. Dieselben haben ferner die *Dissociationserscheinungen der Alaune* studirt und hierbei Folgendes ermittelt: Bei dem gewöhnlichen *Kali-Thonerdealaun* existirt auſser der Verbindung mit 12 Mol. Krystallwasser auch noch eine solche mit 3 Mol. Wasser. Das Gleiche gilt vom *Ammoniakalaun*. Der *Chromalaun* verhält sich dagegen abweichend und liefert eine Verbindung mit 6 Mol. Wasser. Alle drei Alaune sind aber vollständig isomorph. Die Verfasser schlieſsen deshalb, daſs *Isomorphismus* auch bei einer gewissen Verschiedenheit des Moleküls bestehen kann.

H. N. Morse und W. M. Burton[3]) haben gelegentlich Ihrer Arbeit über das Atomgewicht des Zinks auch Studien über die *Dissociation des Zinkoxydes* gemacht. Zinkoxyd, welches im Muffelofen bis zur Schmelztemperatur des Stahles erhitzt wird, verliert nicht an Gewicht, und die betreffenden Platintiegel, welche das Oxyd enthalten, zeigen keine Anlaufsfarbe. Dem gegenüber

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. **2**, 539; Ber. 1888, 2222. — [2]) Bull. soc. chim. [2] **50**, 35. — [3]) Am. Chem. J. **10**, 148; Chem. News **57**, 175.

steht die Thatsache, dafs mit Zinkoxyd beschickte Platintiegel, welche über einer Gebläselampe oder einem Bunsenbrenner erhitzt werden, einen bläulichen Ueberzug annehmen und stets an Gewicht verlieren. Dieser letztere Umstand wird nun dadurch erklärt, dafs Wasserstoff in den Platintiegel hineindiffundirt und das Zinkoxyd reducirt. Zur Begründung dieser Annahme wurde eine Platinröhre im Gebläse bezw. Bunsenbrenner erhitzt und das in derselben befindliche Gasgemisch analysirt. Je nach der Dauer der Erhitzung zeigte dasselbe eine Abnahme des Sauerstoffs von 48 bis 100 Proc., nach dreistündigem Erhitzen konnte auch Wasserstoff in der Röhre nachgewiesen werden. Da die Temperatur der Gasflamme zum Theil die *Dissociationstemperatur des Wasserdampfes* übersteigt, so ist die Möglichkeit des Auftretens von freiem Wasserstoff nicht ausgeschlossen.

D. Konowaloff[1]) hat die *Reactionsgeschwindigkeit* bestimmt, mit welcher *Amylen* auf *Essigsäure* und deren Chlorsubstitutionsproducte einwirkt. Den gröfsten Werth lieferte die *Trichloressigsäure*, es folgten der Reihe nach die *Di-* und die *Monochlorverbindung* und schliefslich die Essigsäure selbst. Ein Ueberschufs verzögert beziehungsweise verhindert die Esterbildung, und zwar um so mehr, je gröfser der Ueberschufs[2]) ist. Dichloressigsäure-Amylenäther zeigt das eigenthümliche Verhalten, dafs es sich nur in Gegenwart von Dichloressigsäure dissociirt. Diese Erscheinung wird als ein Analogon hingestellt zu der Dampfentwickelung von überhitzten Flüssigkeiten, sowie dem Krystallisiren von übersättigten Lösungen.

F. Urech[3]) sucht in Verfolg einer früheren Arbeit[4]) den Einflufs der Temperatur auf die *Reactionsgeschwindigkeit* durch eine vereinfachte Formel darzustellen und findet für die Inversion der *Saccharose* die mit Hülfe jener Formel berechneten Werthe mit den Beobachtungsdaten in Uebereinstimmung.

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 380; Chem. Centr. 1888, 172 (Ausz.). — [2]) Eine Erklärung hierfür wird in der Annahme gefunden, dafs sich in der concentrirteren Lösung verhältnifsmäfsig gröfsere Mengen der Doppelmoleküle des Amylens bilden. — [3]) Ber. 1888, 56. — [4]) JB. f. 1887, 18.

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

W. von Uljanin[1]) setzt in einer Bemerkung zu einer Stelle in der Abhandlung über *Contacttheorie* von F. Exner[2]) die früher erwähnte Polemik fort.

Ch. V. Burton[3]) betrachtet in einer Abhandlung über *elektromotorische Contactkräfte* die Elektricitätserregung beim Contact zweier Leiter. Auf die zu Grunde liegenden Versuche ist näheres Eingehen unmöglich, da die Auffassungsweise und die Beweisführungen des Experimentators vielfach den allgemein angenommenen Vorstellungen zuwiderlaufen.

E. H. Cook[4]) erörtert in einer Abhandlung über eine *undulatorische Bewegung, welche den elektrischen Funken begleitet*, ausführlich eine Erscheinung, welche Er wie folgt beschreibt. Wenn man eine gepulverte Substanz über eine blanke Platte stäubt und diese nahe unter zwei Spitzen bringt, zwischen denen ein elektrischer Funke überspringt, so ordnet sich das Pulver in eine Serie mehr oder weniger concentrischer Ringe an. Das gemeinsame Centrum dieser Ringe scheint bei kleinen Funken gerade unter dem Mittelpunkte zwischen den beiden Spitzen zu liegen. — Er erörtert ausführlich die besten Methoden, das Funkenbild zu erhalten, den Einfluſs des Materials der Platte und des Pulvers, sowie die Einwirkung der Stärke der Funken u. s. w.

E. L. Trouvelot[5]) beklebt eine photographische Platte auf der Rückseite mit Stanniol, legt sie danach auf eine lackirte Glasplatte, die isolirt ist, und läſst dann die Entladung positiver oder negativer Elektricität auf dieselbe übergehen. Dadurch entstehen *elektrische Figuren auf der photographischen Platte*, welche den Lichtenberg'schen Figuren ähnlich sind, in vielfach verästelten Strahlen verlaufend bei positiver Entladung, bei negativer rundlich mit wenigen verzweigten Strahlen.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 33, 238. — [2]) JB. f. 1887, 281; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 595. — [3]) Phil. Mag. [5] 26, 43; Chem. News 57, 178. — [4]) Phil. Mag. [5] 26, 291. — [5]) Compt. rend. 107, 684.

E. Bichat und Guntz[1]) studirten die *Ozonbildung* durch
ische Entladungen einer Influenzmaschine. Der eine Pol
lben war abgeleitet, der andere mit einem Platindraht, der
nem von einem langsamen Sauerstoffstrome durchflossenen
ncylinder ausgespannt war, und mit einem absoluten Elek-
ter verbunden. Der Platincylinder, in welchem die Ozon-
ng stattfand, wurde durch ein Galvanometer zur Erde ab-
et. Bei negativer Ladung der Drähte war die Ozonmenge
zehnmal gröfser als bei positiver Ladung. Eine einfache
hung zwischen derselben und der Elektricitätsmenge resp.
Potential wurde nicht gefunden.

Versuche von J. Lehmann[2]) über Ladungs- und Entladungs-
einungen an einem *Glascondensator* sind von vorwiegend
kalischer Bedeutung.

Die Abhandlung von G. Jaumann[3]) über den *Einflufs
er Potentialänderungen auf den Entladungsvorgang* läfst
n brauchbaren Auszug zu.

E. Villari[4]) hat eine Reihe von Beobachtungen darüber,
der *Leitungswiderstand von Metallkreisen gegen den Ent-
gsstrom von Condensatoren* verschieden erscheinen kann von
Leitungswiderstande gegen galvanische Ströme, zusammen-
llt. Die Ursache dieser Erscheinung ist in den Extraströmen
chen.

Ueber Beobachtungen von A. J. von Oettingen[5]), die *Inter-
r oscillatorischer Entladungen* betreffend, läfst sich nicht
ren. Man mufs die Schemata der Versuchsanordnungen,
e die gleichzeitigen Entladungen zweier zum gleichen Potential
enen Batterien zur Superposition in einen und denselben,
Funkenstrecke enthaltenden Draht bringen, sowie die Funken-
r, die die Interferenzerscheinungen erkennen lassen, vor
n haben.

L. Arons[6]) bringt in einer Arbeit über den sogenannten

---

[1]) Compt. rend. 107, 334. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 12, 55. — [3]) Wien.
. Ber. (2. Abth.) 97, 765. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 12, 130. — [5]) Ann.
. [2] 34, 570. — [6]) Daselbst 35, 291.

elektrischen Rückstand, auf deren Details wir nicht eingehen können, neue Belege zu der auch von anderen Physikern vertretenen Auffassung, daſs die Rückstandsbildung nur eine secundäre Erscheinung, nämlich eine Folge mangelhafter Homogenität der Isolatoren ist. Als Untersuchungsobject diente ein Paraffincondensator.

E. Cohn und L. Arons haben in einer früheren Abhandlung[1]) gezeigt, daſs die *Messung der Diëlektricitätsconstanten leitender Flüssigkeiten* auf den zeitlichen Verlauf elektrischer Ladungen begründet werden kann. Mit Hülfe einer geeigneten Methode haben Sie Flüssigkeiten bis zu einem Leitungsvermögen $\lambda = 4{,}5 . 10^{13}$ zur Untersuchung gezogen. Um die Diëlektricitätsconstante für besser leitende Flüssigkeiten zu bestimmen, muſste ein anderes Verfahren eingeschlagen werden[2]), welches von dem Satze, daſs die Ausschläge eines Quadranten-Elektrometers, dessen Quadrantenpaare je auf gegebenem constanten Potential erhalten werden, den Diëlektricitätsconstanten des umgebenden Mediums proportional sind, Gebrauch macht. Sie verbanden ein Elektrometer, welches mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt werden konnte, und ein zum Vergleich dienendes Mascart'sches Elektrometer mit den Polen einer Inductionsspirale und bestimmten zunächst das Verhältniſs der Ausschläge beider Elektrometer in Luft. Dann konnte bei gefülltem Flüssigkeits-Elektrometer aus dem Verhältniſs der Ausschläge die Diëlektricitätsconstante bestimmt werden, und diese Methode erwies sich brauchbar bis zu einem Leitungsvermögen $\lambda = 16 . 10^{-10}$, welches etwa demjenigen einer Kochsalzlösung mit 1 cg NaCl in einem Liter Wasser entspricht. Es zeigte sich, daſs die Diëlektricitätsconstante und das Leitungsvermögen von einander unabhängig sind, und es wurden die Werthe der Constanten für destillirtes Wasser $\mu = 76$, für 98 procentigen Alkohol $\mu = 26{,}5$, für Amylalkohol $\mu = 15$ bestimmt. Diese Werthe sind auffallend hoch, und es ist ferner auffallend, daſs die Maxwell'sche Beziehung zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und den Diëlektricitäts-

---

[1]) JB. f. 1886, 245. — [2]) Ann. Phys. [2] 33, 13.

constanten bei den untersuchten leitenden Flüssigkeiten auch nicht mehr annähernd erfüllt ist. — In einer zweiten Mittheilung [1]) berichtigen Cohn und Arons die früher angegebenen Constanten für *Xylol* und *Ricinusöl*. Für ersteres ist $\mu = 2{,}36$, für letzteres 4,82 gefunden worden.

F. Tomaszewski [2]) konnte bei der Bestimmung der *Diëlektricitätsconstanten aromatischer Kohlenwasserstoffe* wegen deren geringen Leitfähigkeit von der älteren Methode Silow's [3]) Gebrauch machen, von welcher Cohn und Arons (oben) nur insofern abgewichen sind, als sie die Wechselströme eines Inductoriums die Elektrometer ablenken liefsen, während Silow einen constanten Strom benutzte. In der nachfolgenden Zusammenstellung der Versuchsresultate bedeutet t die Temperatur, D die Diëlektricitätsconstante, n den aus den gemessenen Brechungsexponenten für H_α, H_β, H_γ berechneten Brechungsindex für unendlich lange Wellen, Δ die Differenz zwischen $\sqrt{D}$ und n.

I. Isomere Verbindungen $C_{10}H_{16}$.

1. *Terpentinöl* aus Pinus silvestris, linksdrehend,
   $t = 20^0$ C., $D = 2{,}271$, $\sqrt{D} = 1{,}5070$, $n = 1{,}4689$, $\Delta = 0{,}0381$.
2. *Terpentinöl* aus Pinus maritima, linksdrehend,
   $t = 19^0$ C., $D = 2{,}258$, $\sqrt{D} = 1{,}5026$, $n = 1{,}4561$, $\Delta = 0{,}0465$.
3. *Terpentinöl* aus Pinus australis, rechtsdrehend,
   $t = 20{,}5^0$ C., $D = 2{,}264$, $\sqrt{D} = 1{,}5046$, $n = 1{,}4685$, $\Delta = 0{,}0361$.
4. *Citronenöl*,
   $t = 21^0$ C., $D = 2{,}247$, $\sqrt{D} = 1{,}4990$, $n = 1{,}4706$, $\Delta = 0{,}0284$.

II. Homologe Verbindungen.

1. *Benzol*, thiophenfrei, C_6H_6,
   $t = 19{,}6^0$ C., $D = 2{,}218$, $\sqrt{D} = 1{,}4892$, $n = 1{,}4757$, $\Delta = 0{,}0135$.
2. *Toluol*, C_7H_8,
   $t = 22^0$ C., $D = 2{,}303$, $\sqrt{D} = 1{,}5175$, $n = 1{,}4713$, $\Delta = 0{,}0462$.
3. *p-Xylol*, C_8H_{10},
   $t = 21{,}5^0$ C., $D = 2{,}383$, $\sqrt{D} = 1{,}5436$.
4. *Cumol*, C_9H_{12},
   $t = 20^0$ C., $D = 2{,}442$, $\sqrt{D} = 1{,}5627$, $n = 1{,}4838$, $\Delta = 0{,}079$.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 33, 31. — [2]) Daselbst, S. 33. — [3]) JB. f. 1875, 113; f. 1876, 134.

Es ergiebt sich hieraus, dafs die Diëlektricitätsconstanten isomerer Verbindungen verschieden sind und diejenigen homologer Verbindungen mit der Molekulargröfse wachsen. Es liefs sich nicht erkennen, ob die Constante D von der Gröfse der elektrisirenden Kraft abhängt.

Gouy[1]) hat, um die *elektrostatische Anziehung der Elektroden in Wasser und verdünnten Lösungen* zu studiren, die Sectorenplatten und die Nadel eines Quadranten-Elektrometers in die Flüssigkeit gebracht, die Nadel und ein Quadrantenpaar mit dem einen, das andere Quadrantenpaar mit dem anderen Pol einer Batterie von acht Dichromat-Elementen verbunden. Dann wurde die Nadel abgelenkt, und zwar unabhängig von der Stromrichtung gegen die letzteren Sectoren. Die Ablenkung erschien umgekehrt proportional dem Abstande der Nadel von den Sectoren und proportional der Anzahl der Elemente; sie betrug etwa 80 mal mehr als in Luft. Zur Untersuchung gelangten aufser Wasser nur sehr verdünnte Lösungen, da bei besser leitenden Flüssigkeiten die elektrolytische Polarisation stört. — Gouy macht darauf aufmerksam, dafs das Verhältnifs der Ablenkungen in Luft und in Flüssigkeit dem Verhältnifs der Inductionscoëfficienten entspricht (vgl. das Referat über die Arbeit von Cohn und Arons, S. 340). — Eine zweite Arbeit von Gouy[2]) enthält nähere Ausführungen, bezüglich deren wir auf das Original verweisen müssen.

Bezüglich einer Arbeit von J. Klemenčič[3]) über den *Glimmer als Diëlektricum* mufs auf das Original verwiesen werden.

Eine Abhandlung von P. Czermak[4]) über das *elektrische Verhalten des Quarzes* berichtet über piëzoëlektrische, elektrooptische und piëzooptische Versuche mit Krystallen, welche zu Cylindern geschliffen wurden. Die Versuche lassen sich nicht in kurzem Auszuge darstellen.

F. Narr[5]) brachte neue Versuche über die *Leitung der Elektricität durch Gase* zur Stütze der früher von Ihm vertretenen

---

[1]) Compt. rend. 106, 540. — [2]) Daselbst, S. 930. — [3]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 807. — [4]) Daselbst, S. 1217; 97, 301. — [5]) Ann. Phys. [2] 33, 295, 702.

Auffassung[1]) bei, nach welcher ein elektrisch geladener Körper durch die Leitung des umgebenden Gases einen von der Natur und Dichte des Gases abhängigen Verlust erleidet. Die entgegenstehenden Versuche von Hittorf[2]) und Nahrwold[3]) werden als nicht beweiskräftig hingestellt.

R. Nahrwold[4]) bemerkt gegen Narr (oben), dafs Er keineswegs den Verlust, welchen ein elektrisirter Körper in einem Gasraume erleide, nur auf Rechnung des in demselben schwebenden Staubes setzen wolle, vielmehr von einer Leitung oder Fortführung von Elektricität durch Gase, auch wenn Staubtheilchen ausgeschlossen sind, überzeugt sei.

Derselbe[5]) zieht aus weiteren Versuchen über die *Elektricitätserregung an glühenden Platindrähten* den Schlufs, dafs die früher schon beobachtete Thatsache einer positiven Ladung des umgebenden abgegrenzten Luftraumes bei schwachem Glühen, welche bei Verstärkung der Gluth in eine negative übergeht, durch die Verbrennung der auf dem Drahte oder in seiner Nähe befindlichen fremden Stoffe zu erklären sei. Sind diese vollständig verbrannt, so entstehen nur negative Ladungen in dem Luftbehälter, welche sehr wahrscheinlich ihren Sitz auf den vom glühenden Platindrahte fortgeschleuderten Theilchen haben. — Versuche über die Elektrisirung von *Wasserstoff* durch einen geladenen glühenden Draht und über die Wiederherstellung der verschwundenen Ladungsfähigkeit des Wasserstoffs durch das Glühen leiten weiter zu der Folgerung, dafs ein Gas sehr wahrscheinlich nicht statisch elektrisirt werden kann.

K. R. Koch[6]) hat das *Ausströmen der Elektricität aus einem glühenden elektrischen Körper*, welches in neuester Zeit besonders durch Elster und Geitel[7]) einerseits und Nahrwold[8]) andererseits zur Discussion gestellt worden ist, von Neuem untersucht, indem Er erstens die Abnahme der einem glühenden Platindrahte ertheilten Ladung beobachtete und zweitens die von

[1]) JB. f. 1878, 155 f.; f. 1882, 155; f. 1884, 255. — [2]) JB. f. 1879, 140 f. — [3]) JB. f. 1887, 271. — [4]) Ann. Phys. [2] 34, 170. — [5]) Daselbst 35, 107. — [6]) Daselbst 33, 454. — [7]) JB. f. 1882, 138; f. 1883, 192; f. 1887, 270. — [8]) JB. f. 1887, 271.

dem glühenden Drahte an die umgebende Luft abgegebene Elektricitätsmenge durch Beobachtung der Zunahme des Luftpotentials bestimmte. Aus den Versuchen, auf die wir nicht näher eingehen können, wird geschlossen, daſs in der That mehr positive als negative Elektricität aus einem glühenden Drahte (bei einem Glühzustande von dunkler Rothgluth bis Weiſsgluth) ausströmt, bei intensiver Weiſsgluth die Menge der ausströmenden negativen Elektricität nahezu die der positiven erreicht und daſs vielleicht bei dem höchsten Grade des Glühens (kurz vor dem Abschmelzen) ebenso viel negative Elektricität als positive ausströmt. — Die Frage, ob die Luft selbst elektrisirt wird oder der in derselben enthaltene Staub, wird durch diese Versuche nicht entschieden.

E. Semmola[1]) hat einen neuen Beitrag zur Lösung der streitigen Frage, ob eine *Erzeugung der Elektricität bei der Condensation von Wasserdampf* stattfinde, geliefert[2]). Er verdichtete den Dampf einer Locomotive über einem metallischen Drahtnetz, durch welches freie Elektricität abgeleitet werden sollte, und fand die hinter dem Netz auftretende Wolke positiv geladen.

L. Sohncke[3]) suchte auf experimentellem Wege die Frage zu beantworten, ob die von einer elektrisirten Flüssigkeit aufsteigenden *Dämpfe* Elektricität mit sich nehmen, was F. Exner behauptet und zur Grundlage einer *Theorie der atmosphärischen Elektricität* gemacht hat[4]), während nach den sorgfältigen Untersuchungen von L. J. Blake[5]) eine Mitnahme von *Elektricität beim Verdunsten einer Flüssigkeit* nicht stattfinden soll. Sohncke hat die Versuche von Exner wiederholt und erweitert und ist zu dem Urtheil gelangt, daſs die fragliche Mitnahme von Elektricität bisher durchaus nicht nachweisbar ist.

Ueber die *Convection der Elektricität durch Verdampfen* liegen auch von E. Lecher[6]) Untersuchungen vor. Exner be-

[1]) Ann. Phys. Beibl. **12**, 372. — [2]) Vgl. JB. f. 1886, 243 (Palmieri, Kalischer); f. 1887, 272 (Magrini). — [3]) Ann. Phys. [2] **34**, 925. — [4]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **96**, 419; **97**, 277. — [5]) JB. f. 1882, 137; f. 1883, 191. — [6]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **96**, 103.

e sich zum Nachweise der Seiner Theorie der atmosphäri-
ı Elektricität[1]) zu Grunde liegenden Thatsache zweier Me-
ɜn. Die erste zeigt, dafs eine elektrisirte Flüssigkeit rascher
ımpft als eine nicht elektrisirte, und zwar wird der Nachweis
t durch die Volumabnahme der Flüssigkeit mit Hülfe eines
zontal-Monometers geführt; die Oberfläche sinkt rascher,
ı sie elektrisirt wird. Die zweite Methode Exner's misst
:t die Elektrisirung des aufsteigenden Dampfes. Lecher
ıgte nun durch Versuche, auf die wir nicht näher eingehen
ıen, zu denselben Resultaten wie Exner, hat jedoch die
ɜrzeugung gewonnen, dafs nur die zweite der erwähnten
ıoden Beweiskraft habe.

F. Exner's[2]) *Theorie der atmosphärischen Elektricität* erklärt
Thatsache, dafs die Oberfläche der Erde eine bedeutende
ıtive Ladung besitzt, und das aus Beobachtungen im Luftballon
hlossene Ergebnifs, dafs sich auch noch negative Ladungen in
Atmosphäre finden, mit Hülfe einer Hypothese, nach welcher
e letzteren Ladungen an den Wasserdampf der Luft gebunden
und durch den Procefs des Verdampfens von der Erdober-
ıe nach oben geführt werden, und welche gestützt wird durch
Nachweis, dafs stets das gröfste Potentialgefälle an der
oberfläche in der Richtung der Normalen mit dem kleinsten
ısergehalt in der Luft zusammenfalle und umgekehrt. Die
Exner angestellten Messungen über die Abhängigkeit der
osphärischen Elektricität vom Wassergehalt der Luft ent-
en sich unserer Berichterstattung.

Derselbe hat Seine transportablen Apparate zur Beob-
:ung der *atmosphärischen Elektricität* beschrieben[3]).

B. Kolbe[4]) hat eine neue Form für ein *Demonstrations-*
'roskop angegeben.

G. Guglielmo[5]) giebt eine Abänderung des *Quadrantelektro-*
ɜrs an. — Eine neue Art von *Elektrometern* hat Wright con-

---

[1]) Vgl. das folgende Referat. — [2]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 419;
277. — [3]) Daselbst 95, 1084. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 12, 531. —
aselbst, S. 367.

struirt[1]). G. Jaumann's[2]) Schutzring-*Elektrometer* stellt ein Vervollkommnung des absoluten Elektrometers von Thomson da

A. Voller[3]) schlägt zur Messung hoher Potentiale ei *Quadrantelektrometer* vor, dessen Nadel dem Einflusse eines krä tigen magnetischen Feldes von veränderlicher Stärke unte worfen ist.

W. Michelson[4]) erläutert das Princip eines *Elektroarä meter* genannten Apparates, der zur Demonstration der für Co densatoren und Elektrometer geltenden Gesetze und vielleic auch zur Messung von grofsen Potentialen dienen kann. We man die innere Fläche eines Glasaräometers leitend macht, al z. B. versilbert, so wird beim Eintauchen in eine leitende Flüssi keit ein Condensator gebildet, und wenn man die Flüssigkeit u die innere Belegung des Aräometers zu verschiedenen Potential ladet, entsteht eine Anziehungskraft zwischen den geladen Körpern, welche das Aräometer tiefer in die Flüssigkeit ei taucht. Die Kraft sowohl als die Senkung ist dem Quadrate d Potentialdifferenz proportional, wenigstens ist für nicht se grofse Senkungen diese Forderung der Theorie auch praktis erfüllt.

F. Braun[5]) construirte ein bequemes und einfaches *Spiege galvanometer*, das im Wesentlichen ein Solenoïdgalvanometer i bei welchem ein Magnet in eine vom Strome durchflossene Spira gezogen wird. Braun benutzt einen kleinen leichten Hufeise magneten mit nach unten gerichteten, in Spiralen eintauchend Schenkeln, der an einer Art Wagebalken befestigt und dur ein Gegengewicht, welches gleichzeitig zur Dämpfung der Schwi gungen dient, balancirt ist. Die Drehung des horizontalen Arm wird mittelst eines versilberten Hohlspiegels, einer Scala u einer Lupe von zwei- bis vierfacher Vergröfserung bestimmt. D Apparat giebt bei 43 S.-E. Rollenwiderstand, für 0,0000035 Ampè einen Scalentheil Ablenkung.

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. **12**, 367. — [2]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **95**, 6 — [3]) Ann. Phys. [2] **34**, 286; Dingl. pol. J. **269**, 250. — [4]) Ann. Phys. [**34**, 1038. — [5]) Ann. Phys. Beibl. **12**, 122.

R. Börnstein[1]) hat eine neue Form des *Elektrodynamometers* angegeben, für welches die Tangente des Ausschlagswinkels der ersten Potenz der Stromstärke proportional ist.

C. H. Wolff[2]) beschreibt eine neue Form des *Knallgas-Voltameters* zur Messung von Stromstärken, welches besonders für elektrolytische Arbeiten empfohlen wird.

W. N. Shaw[3]) hat die Verwendbarkeit verschiedener Silberlösungen im Silbervoltameter und verschiedener Elektrodenanordnungen im Kupfervoltameter einer Prüfung unterworfen. Er empfiehlt für *Strommessungen mit dem Silbervoltameter* Lösungen von Silbernitrat von 15 Proc. Gehalt. Im *Kupfervoltameter* erhält man die sichersten Resultate, wenn man als Kathoden Kupferdrähte von etwa 15 cm Länge und 1 mm Durchmesser verwendet, welche man auch zu mehreren (1 bis 16) in etwa 2 Zoll Abstand in horizontaler Lage, wegen der Aenderung der Concentration der Lösung, anordnet. Aus verschiedenen Versuchen ergab sich das Aequivalent des *Silbers* für Ströme von der Dichtigkeit 0,025 bis 0,124 beziehungsweise 3,3945- bis 3,4040 mal so grofs als das des *Kupfers*. Im Mittel ist dieses Verhältnifs 3,39888 und das Atomgewicht des Kupfers 63,333, wenn dasjenige des Silbers 107,66 ist.

Th. Gray[4]) theilte in einer Abhandlung über die Anwendung der *Elektrolyse von Kupfersalzen zur Messung elektrischer Ströme* mit, dafs die von Ihm benutzten Lösungen von gewöhnlichem Kupfervitriol in Wasserleitungswasser, welche 1 Proc. freie Schwefelsäure enthielten und das spec. Gewicht 1,18 besafsen, ebenso gute Resultate lieferten, wie Lösungen von reinem Kupfervitriol in destillirtem Wasser. — Er studirte ausführlich den Einflufs der Temperatur und der Plattengröfse auf das Kupfervoltameter.

J. Popper[5]) gab eine neue Form für das *Daniell-Normalelement* an.

Papst's *Element*[6]) (patentirt) enthält als Elektroden eine

---

[1]) Ann. Phys. [2] **34**, 398. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 296. — [3]) Ann. Phys. Beibl. **12**, 489. — [4]) Phil. Mag. [5] **25**, 179. — [5]) Ann. Phys. Beibl. **12**, 265. — [6]) Daselbst, S. 266.

mit Eisenoxyd präparirte Kohlenplatte und einen Eisenkolbe Eisenchloridlösung, in welcher neben 8 Proc. Salz $^1/_4$ Proc. B säure und 4 Proc. Zinnchlorid gelöst sind. Auch Elektroden Kohle und Zinn können in Eisenchloridlösung angewendet werd diese mufs dann 10 Proc. Salz und $^1/_4$ Proc. Borsäure enthalt Die durch den Gebrauch sich reducirende Flüssigkeit wird du den Sauerstoff der Luft wieder oxydirt. Die elektromotoris Kraft beträgt 1 bis 1,2 Volt.

Das *Element* von C. M. Newton[1]) besteht aus Zink- u Eisenplatten in Kalilauge. Die Eisenplatten sind mit Bleio umhüllt. Bei Stromschlufs bildet sich Zinkoxydkali, das in Lösu geht, und das Bleioxyd wird reducirt; das Eisen wird nicht gegriffen. Die anfängliche elektromotorische Kraft des Elemen beträgt 0,69 Volt, wovon es nach 130 stündiger Arbeit n 0,61 Volt besitzt.

W. Case[2]) giebt eine *Kohle-Platin-Chlorsäurekette* an. negative Platinplatte befindet sich in einem weiten Glase, da in einer engen Thonzelle die positive Kohlenplatte in Kohl klein. Das Ganze ist mit Schwefelsäure zu füllen, worauf in Thoncylinder langsam chlorsaures Kali gebracht wird. Die Ke ist im Dunkeln aufzubewahren, weil sonst das sich bildende Chl peroxyd Explosionen veranlassen kann.

P. H. Ledeboer[3]) verglich die Leistungsfähigkeit v schiedener *primärer Ketten*; die Untersuchung bezweckt wese lich, über die technische Verwendbarkeit, z. B. zu Beleuchtun zwecken, Aufschlufs zu geben.

L. von Orth[4]) hat eine vergleichende Untersuchung ü die verschiedenen Methoden, die *Constanten galvanischer Batter* während der Arbeitsleistung zu bestimmen, angestellt und e neue, diesem Zweck dienende Methode angegeben, welche indes wesentlich technische Bedeutung hat.

R. Blondlot und E. Bichat[5]) legen gegen die Behaupt

---

[1]) Dingl. pol. J. (Ausz.) 270, 479; Ann. Phys. Beibl. 12, 206. — [2]) A Phys. Beibl. 12, 120. — [3]) Daselbst, S. 486. — [4]) Daselbst, S. 266. [5]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 98.

twald's[1]), dafs Ihre Methode zur *Bestimmung der Potentialfferenz zwischen Quecksilber und Elektrolyten* zwar principiell chtig, aber nicht genügend empfindlich sei, Verwahrung ein, nstatiren aber, dafs die Ostwald'sche Beobachtungsmethode ichter zu handhaben und nicht unerheblich genauer ist.

F. Exner und J. Tuma[2]) wenden Sich in Studien zur *hemischen Theorie des galvanischen Elementes* gegen die in etzter Zeit vielfach in Anwendung gekommene Anwendung von uecksilber-Tropfelektroden, welche in eine Flüssigkeit tauchen, ur Bestimmung der Potentialdifferenz zwischen dieser Flüssigkeit und einer in derselben befindlichen Metallplatte. Sie weisen nach, dafs bei der Verfahrungsweise von Ostwald[3]), Moser[4]) und Miesler[5]) die durch die Reaction der Flüssigkeit auf das abtropfende Quecksilber entstehende Potentialdifferenz in Folge irrthümlicher Anwendung eines von Helmholtz ausgesprochenen Satzes vernachlässigt wurde, was zur Folge hatte, dafs nicht nur die absoluten Werthe um beinahe ein Daniell falsch bestimmt wurden, sondern dafs in vielen Fällen selbst die Richtung der elektromotorischen Kräfte in entgegengesetztem Sinne erscheint. Da Moser und Miesler (l. c.) nicht elektrometrisch, sondern galvanometrisch durch Compensation gemessen haben, tritt bei Ihren Resultaten noch der weitere Fehler der galvanischen Polarisation der Tropfelektroden in den Flüssigkeiten hinzu, der gleichfalls eine beträchtliche Gröfse erreichen kann. Auch die Methode von Bichat und Blondlot zur Bestimmung der Potentialdifferenzen zwischen Flüssigkeiten unter einander und zwischen Flüssigkeiten und Quecksilber, welche im Wesentlichen darin besteht, dafs man aus der Flüssigkeit und dem Quecksilber ein Capillarelektrometer construirt und das Potential aufsucht, welches dem Meniscus mitgetheilt werden mufs, damit ein Maximum der Oberflächenspannung desselben eintrete, wird als inexact erklärt. — Im zweiten Abschnitt der Abhandlung wird eine Anwendung der Tropfelektroden beschrieben, welche von den oben angedeuteten

---

[1]) JB. f. 1887, 285. — [2]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 97, 917; Monatsh. Chem. 9, 903. — [3]) JB. f. 1887, 285. — [4]) Daselbst, S. 286. — [5]) Daselbst.

Fehlerquellen frei ist. Die Flüssigkeit wird durch eine feuch
Schnur mit einem aus Filtrirpapier verfertigten, isolirten Cylind
welcher mit derselben Flüssigkeit getränkt ist, verbunden; üb
dem Cylinder wird die Tropfelektrode so aufgestellt, dafs d
aus der Spitze ausfliefsende Quecksilberstrahl innerhalb de
Cylinders zerstäubt. Leitet man nun dieses Quecksilber z
einem Elektrometer ab, so wird dasselbe bis zu jenem Potenti
geladen, welches an der Zerstäubungsstelle herrscht und gleic
dem des Flüssigkeitscylinders ist. Die Metallplatte in dem
Flüssigkeitsgefäfs wird bei den Messungen zur Erde abgeleitet.
Aus den Tabellen, welche die Beobachtungen am Elektromete
darstellen, geht zunächst hervor, dafs sich *Metalle* gegen die zu
Untersuchung gezogenen Flüssigkeiten durchweg negativ laden
Eine Ausnahme scheinen nur *Kohle* und *Platin* in concentrirte
Salpetersäure zu machen, in welcher sie sich bis zu 0,46 Da
positiv laden, was auf die Bildung von Untersalpetersäure zurück
geführt wird. Ferner geben die Metalle in den Säuren ungefähr
dieselben Potentialdifferenzen, wie in den Salzen mit der gleiche
Säure, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, in welche
die Mittelwerthe der Messungen an Salzlösungen mit den ent
sprechenden Messungen an Säuren aufgeführt sind.

	Sulfate	H_2SO_4 normal	Chloride	HCl normal	Nitrate	HNO_3 normal
Cu	— 0,406	— 0,39	— 0,56	— 0,52	— 0,377	— 0,35
Fe	— 0,877	— 0,80	— 0,866	— 0,85	— 0,764	— 0,75
Zn	— 1,275	— 1,34	— 1,340	— 1,39	— 1,220	— 1,33

Um das Potentialgefälle in einem Daniell-Element zu bestimmen, wurde in das Gefäfs mit der Kupfervitriollösung und der Kupferplatte ein Diaphragma mit Zinkvitriollösung gestellt und dieses durch ein Capillarrohr mit einem zweiten Gefäfse, in welchem sich das Zink in der Lösung seines Sulfats befand, verbunden. War nun das Element geschlossen und wurden die Metalle zur Erde abgeleitet, so mufste die Differenz zwischen dem Potential, welches dem Zinksulfat im Diaphragma und jenem, das demselben

in dem anderen Gefäfse zukam, gleich einem Daniell sein. Letzteres Potential wurde gleich 1,314, ersteres gleich 0,313 gefunden, woraus die Differenz gleich 1,001 D. folgt. Durch ein ähnliches Verfahren wurden die Constanten einiger anderer *Elemente* abgeleitet, wie auch das Potentialgefälle in Voltametern bestimmt. ergab sich für das Grove-Element $Zn/H_2SO_4 = 1{,}346$ D., $/HNO_3 + HNO_3/H_2SO_4 = -0{,}375$ D., E.K. $= 1{,}721$ D.; für s Smee-Element $Zn/H_2SO_4 = 1{,}38$ D., $Pt/H_2SO_4 = 0{,}64$ D., K. $= 0{,}74$ D.; für das Jodelement Mg/J/Pt im offenen Zustande /J $= 1{,}66$ D., Pt/J $= 0$; für das Knallgasvoltameter bei dem ome von zwei Daniell: $Pt_o/H_2SO_4 = -0{,}92$ D., Pt_h/H_2SO_4 0,72 D., Gesammtpolarisation 1,64 D.; für das Zinkvoltameter $ZnSO_4 = \pm 1{,}30$ D., Gesammtpolarisation 0; für das Kupfertameter $Cu/CuSO_4 = \pm 0{,}358$ D., Gesammtpolarisation 0. — Schlufs der Abhandlung wird eine Anwendung der Methode den *Volta'schen Fundamentalversuch* beschrieben. Cylinder verschiedenen Metallen wurden in gut gereinigtem Zustande ter die Tropfelektrode gebracht und zur Erde abgeleitet; Elektrometer zeigte dann die *Potentialdifferenzen* Quecker/Metall an. Aus der folgenden Tabelle ergiebt sich, dafs se Potentialdifferenzen vollständig parallel gehen mit denigen, welche Wasser nach älteren Versuchen mit den reffenden Metallen aufweist, woraus man schliefsen müfste, dafs Metalle im blank geputzten Zustande mit einer aus der Luft orbirten Flüssigkeitsschicht bedeckt sind.

ylinder	V. in Daniell	Metall/Wasser
. . . .	+ 2,47	+ 2,64
. . . .	+ 1,38	+ 1,62
. . . .	+ 1,08	+ 1,11
. . . .	+ 0,98	zuerst über 1 D., geht zurück auf 0,836
. . . .	+ 0,72	+ 0,75
. . . .	+ 0,67	+ 0,71
. . . .	+ 0,56	+ 0,63
. . . .	+ 0,33	+ 0,30
. . . .	+ 0,18	+ 0,12
. . . .	+ 0,05	0,00
. . . .	— 0,05	— 0,02
. . . .	0,00	+ 0,02

Auch H. Pellat[1]) macht darauf aufmerksam, dafs Moser und Miesler (l. c., S. 349) irrthümlich das Potential zwischen der Flüssigkeit und der Quecksilberelektrode zu messen glaubten, dafs aber die Messung der *elektromotorischen Kraft* eines *Elementes* wie des Daniell'schen richtig erhalten worden sei, weil die vernachlässigten Potentialdifferenzen Zn/Hg und Hg/Cu sich zu Zn/Cu addiren.

W. Wolff[2]) hat Messungen *elektromotorischer Kraft* von Ketten $Zn/ZnSO_4/Cu$, $Zn/ZnCl_2/Cu$, $Zn/ZnSO_4/Fe$, $Zn/ZnCl_2/Fe$, $Zn/ZnSO_4/Pb$, $Zn/ZnSO_4/Ag$ u. s. w. angestellt.

C. Heim[3]) untersuchte die *Verwendbarkeit des Magnesiums für Primärelemente*, indem Er solche Elemente einerseits nach dem Typus der Bunsen'schen, mit Licht- oder Gaskohle in Salpetersäurelösungen oder Chromsäuremischungen, andererseits nach dem Typus Leclanché, mit Braunsteinelektroden, herstellte und Magnesium in Lösungen von Schwefelsäure, Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid und Kochsalz anwendete. Er fand ein Element vom Typus Bunsen, Lichtkohle in 68 procentiger Salpetersäure, Magnesium in Magnesiumchloridlösung (21,3 procentig), welches 2,910 Volt *elektromotorische Kraft* besitzt, für Laboratoriumszwecke brauchbar; während ein anderes vom Typus Leclanché ebenfalls mit Magnesiumchloridlösung für Elektrotherapie empfohlen wird. Der Magnesiumverbrauch soll nicht bedeutend sein, die Constanz nicht erheblich hinter der der gewöhnlichen Bunsen- und Leclanché-Elemente zurückstehen.

C. Cattaneo[4]) untersuchte die Aenderung der *elektromotorischen Kraft* des Daniell-Elementes, wenn in demselben als Anoden Zinkamalgame von wachsendem Gehalt an Zink angewendet wurden. Betrug die Zinkmenge nur $^1/_{100000}$ der Quecksilbermenge, so wurde keine dauernde elektromotorische Kraft erhalten. Mit wachsendem Zinkgehalt stieg die elektromotorische Kraft erst sehr schnell, später langsamer, und zwar von 0,6871 Volt beim Verhältnifs 0,002 g Zink auf 100 g Quecksilber bis zu 0,9755 Volt bei 10 g : 100 g.

---

[1]) Journ. de Phys. [2] 7, 557. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 12, 700. — [3]) Daselbst, S. 206. — [4]) Daselbst, S. 374.

S. Lindeck[1]) studirte das *elektromotorische Verhalten von Amalgamen*, welche aus sorgfältig gereinigtem Quecksilber und möglichst reinen Metallen dargestellt wurden. Die Versuche, welche sich auf Zinkamalgame, Cadmium-, Zinn-, Blei- und Silberamalgame von 0,1 bis circa 2 Proc. Gehalt an Metall bezogen, führten zu dem Resultat, dafs ein Metall durch Amalgamirung entweder seine Stellung gar nicht oder nach der negativen Seite der galvanischen Spannungsreihe hin ändert. Je elektropositiver ein Metall ist, desto mehr vermag eine geringe Menge desselben, in einem grofsen Ueberschufs von Quecksilber vertheilt, die Stellung des letzteren in der galvanischen Spannungsreihe nach der positiven Seite hin zu verändern. Bei weiterem Zusatz von Metall dagegen ändert sich das elektromotorische Verhalten des Amalgams nicht mehr wesentlich und ist annähernd das gleiche, wie das des amalgamirten Metalls. Silberamalgam scheint sich wie reines Quecksilber zu verhalten. — Für die Untersuchung verwendete Er zwei mit einander communicirende Glasgefäfse, deren eines einen amalgamirten Zinkstab enthielt, während das andere das Amalgam und ein in dasselbe tauchender Platindraht eingeführt wurde; als Flüssigkeit diente säurefreie, concentrirte Zinkvitriollösung. Die Potentialdifferenzen wurden mit Hülfe eines Lippmann'schen Capillarelektrometers gemessen.

G. Gore[2]) stellte aus unamalgamirtem *Magnesium* und *Platin* in destillirtem Wasser ein galvanisches Element her, compensirte dasselbe mit Hülfe eines empfindlichen Galvanometers und fügte dann geringe Mengen im Dunkeln dargestellten *Chlorwassers* hinzu, um zu sehen, wie klein die zuzusetzende Menge sein durfte, um die *elektromotorische Kraft* des Elementes plötzlich zu ändern. Er fand äufserst kleine Werthe; 1 Thl. Chlor auf 17 000 Millionen Theile Wasser brachte schon den Potentialsprung hervor. In ähnlicher Weise untersuchte Er sodann den Einflufs verschiedener Substanzen auf Magnesium-Platin-Elemente mit destillirtem Wasser in zwei Arbeiten über

[1]) Ann. Phys. [2] 35, 311. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 44, 151; Chem. News 57, 184.

das *Minimum der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elementes*[1]) und fand, daſs der Potentialsprung durch 1 Thl. *Chlorkalium* auf 3875 bis 4650 Thle. Wasser bei 18°, 1 Thl. *Kaliumchlorat* auf 4920 bis 5470 Thle. Wasser bei 18°, 1 Thl. *Salzsäure* auf 516,666 Thle. Wasser bei 17° hervorgebracht wird. Ferner wurden die entsprechenden Verdünnungszahlen bestimmt für Elemente mit Zink- statt Magnesiumelektroden; bei diesen wurde auch die Einwirkung von Brom und Jod und verschiedener Salze untersucht. Im Allgemeinen ergab sich, daſs von den Sauerstoffsalzen die gröſsten Mengen nöthig waren, geringere bei den Haloïdsalzen, die kleinsten bei den Halogenen[2]). Die Minima liegen für

Jod,	zwischen	1 : 3 100 000	und 1 : 3 521 000
Brom,	„	1 : 77 500 000	„ 1 : 84 545 000
Chlor,	„	1 : 1 264 000 000	„ 1 : 1 300 000 000

aus welchen Werthen sich als wahrscheinlich ergiebt, daſs sie in Beziehung zum Atomgewicht der Elemente stehen. — In einer weiteren Abhandlung[3]) werden Fortsetzungen der besprochenen Beobachtungen mitgetheilt, welche sich auf die Effecte bei Elektroden aus anderen Metallen und auf die Abhängigkeit der Resultate von der Empfindlichkeit des Galvanometers beziehen. Als *Voltawage* bezeichnet Gore[4]) zwei gegen einander geschaltete, genau gleiche Elemente Magnesium- oder Zink/destillirtes Wasser/Platin.

W. Kohlrausch[5]) bespricht die Verwendung der *Accumulatoren* als Gebrauchselemente im Laboratorium.

Carrière's[6]) *Accumulator mit Kohlenelektroden* besteht aus Kohlenplatten, welche mit Bleiglätte 1 bis 1½ mm dick bedeckt, unter Zwischenlegen von Cocosfasern zusammengebunden und in angesäuertem Wasser geladen werden.

A. Elsas[7]) schlieſst aus Untersuchungen über die *Secundär-*

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **44**, 294, 296; Chem. News **57**, 254; **58**, 15. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **44**, 300; Chem. News **58**, 3. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. **44**, 368; Chem. News **58**, 51. — [4]) Chem. News **58**, 64. — [5]) Ann. Phys. [2] **34**, 583. — [6]) Ann. Phys. Beibl. **12**, 542. — [7]) Sitzungsber. d. Ges. z. Beförd. d. ges. Naturwissensch. zu Marburg v. 27. Jan. 1888, S. 20.

lemente, dafs in einem Voltameter, dessen Elektroden aus reinem, geschabtem Blei bestehen und dessen Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure ist, höchst wahrscheinlich die Bildung einer geringen Menge Bleisulfat entsteht und dafs in den *Accumulatoren* nicht Schwefelsäure, sondern Bleisulfat als der Elektrolyt erscheint. Dafs Bleisulfat etwas löslich ist und elektrolysirt werden kann, hat schon O. Lodge bemerkt; auch die Bildung von Bleisulfat in den Accumulatoren ist vielfach constatirt worden. Die Hauptstütze für Seine Ansicht findet Elsas jedoch in den thermochemischen Untersuchungen von Tscheltzow[1]) und in dem von Ihm gelieferten Nachweise, dafs in dem Accumulator Bleisuperoxyd-Bleioxydkalilauge-Blei eine andere elektromotorische Kraft als in dem Accumulator von Planté auftritt, trotzdem in dem einen wie im anderen das Superoxyd reducirt und die Bleielektrode oxydirt wird. — In dem gewöhnlichen Accumulator giebt dies an der Kathode abgeschiedene Blei zu der secundären Reaction $Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2$ und damit zur fortwährenden Erneuerung des Sulfats bei der Ladung Veranlassung, während die Anode sich zunächst zu Bleioxyd und dann weiter zu Bleisuperoxyd oxydirt. Nach den Untersuchungen von Tscheltzow würde dem Umwandlungsprocefs in dieser zweiten Phase eine Gegenkraft des Accumulators von 0,96 Volt entsprechen. Dafs dies thatsächlich der Fall ist, läfst sich zeigen, indem man ein Bleiplatten-Voltameter durch eine zur vollen Ladung nicht ausreichende elektromotorische Kraft ladet. Hat dagegen der elektrolysirende Strom eine hinreichend grofse elektromotorische Kraft, so springt die Gegenkraft ziemlich schnell auf den Werth von 2,2 Volt und wächst unter Umständen darüber hinaus, indem schliefslich eine Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure zwischen den Elektroden Pb und PbO_2 eintritt, wie zwischen Platinelektroden. Bei der Entladung mufs man ebenfalls Bleisulfat als den Elektrolyten auffassen, um die Sulfatbildung an beiden Elektroden zu erklären, welchem Procefs die thatsächliche elektromotorische Kraft des Accumulators, 1,93 Volt, entspricht. —

[1]) JB. f. 1885, 201 f.

Nach dieser Theorie wirkt die Mennige im Accumulator von Faure hauptsächlich durch den Umstand, dafs die für das Ladungselement erforderliche Schicht von Bleisulfat unabhängig von der Elektrolyse (durch die Reaction $Pb_3O_4 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O + PbO_2$) erzeugt wird. Auch die Verbesserung der Planté-Accumulatoren beim Gebrauch erklärt sich aus der fortschreitenden Sulfatbildung. — Auch die Mennige ist löslich und elektrolysirbar, so dafs man Mennige-Accumulatoren mit reinem Wasser, also ohne Schwefelsäure, construiren kann. Dafs in diesem Element wirklich die Mennige (die als Bleisalz der hypothetischen Bleisäure, also als Pb_2PbO_4 aufgefafst wird) elektrolysirt wird, läfst sich beweisen, indem man die Bleiplatten durch Kohlenelektroden ersetzt. — In Kalilauge und in Bleioxyd-Kalilösungen werden Bleiplatten nur unerheblich polarisirt, wenn nicht die Anode vorgängig eine Superoxydschicht erhalten hat, beispielsweise durch Ladung in verdünnter Schwefelsäure.

G. Meyer[1]) gelangte in einer ausführlichen Untersuchung über die *thermische Veränderlichkeit des Daniell'schen Elementes und des Accumulators* zu dem Resultat, dafs das Daniell'sche Schwefelsäureelement eine mit der Temperatur wachsende elektromotorische Kraft besitzt, also nach dem bekannten Helmholtz'schen Satz[2]) auf Kosten seines eigenen Wärmeinhaltes arbeitet. Der Werth des Temperaturcoëfficienten ändert sich mit der Concentration der benutzten Flüssigkeiten; er wächst mit zunehmender Concentration der Schwefelsäurelösung, erreicht bei 30 Proc. ein Maximum und nimmt weiterhin wieder ab. Eine Verdünnung der Kupfersulfatlösung bewirkt stets eine Abnahme des Temperaturcoëfficienten. Das Zinksulfatelement hat eine mit wachsender Temperatur abnehmende elektromotorische Kraft, setzt also nicht alle chemische Wärme in Stromarbeit um; eine Verdünnung der Zinksulfatlösung bewirkt, dafs der negative Temperaturcoëfficient durch Null hindurch zu positiven Werthen übergeht. Eine Verdünnung der Kupfersulfatlösung bewirkt auch hier stets eine Abnahme des Temperaturcoëfficienten. — Der Schwefelsäure-Accumulator

[1]) Ann. Phys. [2] 33, 265. — [2]) JB. f. 1882, 134 ff.

zeigte keine thermische Veränderlichkeit; ob die elektromotorische Kraft desselben in ähnlicher Weise von der Concentration der Säure abhängt, wie die des Daniell'schen Elementes, wird später untersucht werden.

Eine Notiz von J. Farkas[1]) über *Beziehungen zwischen chemischer und elektrischer Energie* legt eine mathematische Folgerung aus der Differentialgleichung der Entropie dar.

A. Gockel's[2]) Bemerkungen zu einer Abhandlung von P. Duhem[3]), die *Peltier'sche Wirkung in einer galvanischen Kette* betreffend, sind polemischer Natur[4]).

H. Jahn[5]) hat eine Reihe von Messungen über die an der Grenzfläche heterogener Leiter auftretenden localen Wärmeerscheinungen ausgeführt und zunächst die Gröfse des *Peltier-Effectes* für einige Metallcombinationen in der Weise bestimmt, dafs die Joule'sche Wärme aus der Stromintensität in dem Leiterkreise berechnet und die thatsächlich in diesem entwickelte Wärme mit Hülfe des Eiscalorimeters gemessen wurde, so dafs sich der Werth für die Peltier-Wärme als die Differenz dieser Gröfsen darstellte. Nach diesen Versuchen entwickelt die Einheit der Stromintensität, welche vom Kupfer zu den in der nachfolgenden Reihe angeführten Metallen fliefst, während einer Stunde die *Wärmemengen*: *Silber* — 0,413 Cal., *Eisen* — 3,163 Cal., *Platin* + 0,320 Cal., *Zink* — 0,585 Cal., *Cadmium* — 0,616 Cal., *Nickel* + 4,362 Cal. Diese Zahlen weichen von denjenigen anderer Beobachter bedeutend ab; stimmen indessen ziemlich gut überein mit den aus der thermoëlektromotorischen Kraft der Combinationen berechneten Wärmemengen. — Weitere Versuche über die Peltier'sche Wärme an der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Elektrolyten bestätigten zunächst die bekannte Erscheinung, dafs der Abkühlung der Kathode im Allgemeinen eine Erwärmung der Anode gegenübersteht. Nur bei Cadmiumsulfat und Silbernitrat erwärmt sich die Kathode, während die

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 148. — [2]) Ann. Phys. [2] 33, 710. — [3]) JB. 1887, 288. — [4]) Vgl. A. Gockel, JB. f. 1885, 241. — [5]) Ann. Phys. [2] 34, 755; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 97, 546.

Anode sich abkühlt. Die localen Wärmezunahmen bei der Elektrolyse der Salzlösungen zwischen Elektroden aus den in den Salzen enthaltenen Metallen wurden wieder zugleich mit der Stromintensität calorimetrisch gemessen, und aus der Differenz der Wärmemengen an den Elektroden und der Stromintensität von der Stromstärke Eins die Peltier'sche Wärme berechnet. Dabei diente als Einheit diejenige Stromintensität, welche in einer Stunde ein in Milligrammen ausgedrücktes Atomgewicht Kupfer abscheidet. Die gefundenen Werthe sind: $Cu/CuSO_4$ + 1,37 Cal., $Cu/Cu(NO_3)_2$ + 0,35 Cal., $Zn/ZnSO_4$ + 2,14 Cal., $Cd/CdSO_4$ — 4,29 Cal., $Ag/AgNO_3$ — 7,53 Cal. für die Peltier-Wärme an der Anode. — Des Weiteren wurde die gesammte entwickelte Wärmemenge einiger galvanischer Elemente bestimmt und gleichzeitig ihre elektromotorische Kraft gemessen, um daraus die Stromwärme zu berechnen. Die Differenz zwischen beiden Wärmemengen, welche sich in der ersten und zweiten Columne der nachfolgenden Zusammenstellung finden, stellt genügend genau den aus den Werthen für jede Elektrode berechneten Peltier-Effect dar; unter III. sind die aus der Differenz der Gesammtwärme und der Peltier'schen Wärme abgeleiteten Stromwärmen verzeichnet, Alles bezogen auf die von Jahn adoptirte Stromeinheit.

	I.	II.	III.
$Cd/CdSO_4/CuSO_4/Cu$	30,58 Cal.	31,04 Cal.	—
$Cu/Cu(NO_3)_2/Ag_2(NO_3)_2/Ag_2$.	30,5 „	20,96 „	21,5 Cal.
$Cu/CuSO_4/Ag_2SO_4/Ag_2$ . . .	29,72 „	19,12 „	20,72 „
$Zn/ZnSO_4/Ag_2SO_4/Ag_2$ . . .	78,34 „	69,25 „	68,67 „
$Cd/CdSO_4/Ag_2SO_4/Ag_2$ . .	59,05 „	51,95 „	51,44 „
$Zn/ZnCl_2/Ag_2Cl_2/Ag_2$ . . .	48,99 „	46,56 „	46,03 „

Aus der Gesammtheit der vorliegenden Beobachtungen wird schliefslich gefolgert, dafs die secundären, von den galvanischen Elementen entwickelten Wärmemengen an den Berührungsstellen zwischen Metall und Flüssigkeit localisirt und demnach wirklich als eine Art Peltier-Effect aufzufassen sind.

A. Battelli[1]) hat in Fortsetzung früherer thermoëlektrischer Untersuchungen[2]) das *thermoëlektrische Verhalten von Legirungen*

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 12, 269. — [2]) JB. f. 1887, 293.

studirt. Zur Untersuchung kamen Legirungen von Sn und Bi, *Bi* und Pb, Bi und Cd, Cd und Pb, Cd und Zn, Sn und Zn, Cu und Sn, Cu und Zn, Cu und Cd, Cu und Bi, Cu und Al, Al und Zn, Fe und Sn, Ni und Cu, Ni und Sn, Ag und Sn, Ag und Bi, Na und Sn, im Ganzen von 32 Legirungen. Es wurde die hermoëlektrische Stellung in Beziehung auf Blei bestimmt und s fand sich, dafs die thermoëlektrische Kraft der Legirung gegen lei meist derjenigen der einen Componente näher lag, als nach er Zusammensetzung erwartet werden mufste, sowie dafs sie in inzelnen Fällen sogar die Kraft der Componente gegen Blei bertraf.

J. Monckmann[1]) berichtete über *thermoëlektrische Untersuchungen*, die Einwirkung occludirten *Gases* auf die thermolektrischen Eigenschaften der *Metalle* und das thermoëlektrische Verhalten von *Graphit* und *Kohle* betreffend. Wurde eine Hälfte ines U-förmig gebogenen Platindrahtes in verdünnter Schwefelsäure mit Wasserstoff beladen, getrocknet und dann mit einer kleinen Flamme an einzelnen Stellen erwärmt, so ging ein Thermostrom in der Richtung von dem freien zu dem mit Wasserstoff beladenen Theil les Drahtes, der am stärksten war, wenn an der Trennungsstelle der beiden Theile erwärmt wurde. — Palladiumdraht zeigte die Wirkung in bedeutend stärkerem Grade. — Kohlen für Bogenlampen wurden zunächst untersucht, indem ein Stab erhitzt und mit einem kalten in Contact gebracht wurde; der Strom ging immer vom kalten zum warmen Stabe, bis zu 200°. Darauf wurden dieselben Kohlen als Elektroden in Schwefelsäure benutzt und sorgfältig getrocknet; wurde dann einer erwärmt und mit dem anderen in Contact gebracht wie vorhin, so ging ein Thermostrom vom Wasserstoff zum Sauerstoff durch die Erwärmungsstelle. Nach der Zersetzung von Salzsäure gaben dieselben Kohlenstäbe einen Thermostrom in der Richtung vom Wasserstoff zum Chlor. — Sowohl die metallischen Drähte als die Kohlenstäbe erhöhten ihren Leitungswiderstand etwas, wenn sie mit Wasserstoff beladen wurden. — Kupfer und Eisen, die Wasser-

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 44, 220.

stoff absorbiren, und Silber, das Sauerstoff occludirt, zeigten keine Aenderung der thermoëlektrischen Eigenschaften. — Beim Contact von heifser und kalter Kohle ging unter 250° der Thermostrom von kalt zu heifs; bei dieser Temperatur kehrt die Stromrichtung um.

Von H. Tomlinson[1]) liegen Mittheilungen vor über eine Einwirkung auf die *thermoëlektrischen Eigenschaften des Eisens*, welches bis zur Rothgluth erhitzt und gleichzeitig einem Druck oder einer Spannung unterworfen wird[2]).

Derselbe[3]) untersuchte ferner die *Wirkung der Magnetisirung auf die thermoëlektrischen* und sonstigen physikalischen *Eigenschaften des Wismuths*.

G. P. Grimaldi[4]) studirte den *Einflufs des Magnetismus auf die thermoëlektrischen Eigenschaften des Wismuths* ausführlicher, indem Er Thermoëlemente aus einem Wismuthcylinder und an dessen Enden angelötheten Kupferdrähten herstellte, durch schmelzendes Eis und einen constant fliefsenden Wasserstrom die Löthstellen auf constanten Temperaturen erhielt, und die Aenderung des mittelst einer Spiegelboussole beobachteten Thermostromes durch einen starken Ruhmkorff'schen Magneten verfolgte, wobei sich das Element in äquatorialer Lage befand. Es fand sich, dafs in dem starken magnetischen Felde eine Schwächung der thermoëlektrischen Kraft eintrat, wenn käufliches Wismuth verwendet wurde, während bei reinem Wismuth im Gegentheil eine Verstärkung erfolgte. Die Gröfse der Aenderung variirte von Element zu Element und änderte sich sowohl mit der Richtung des Stromes als auch mit der Lage des Elementes im Magnetfelde. Bei axialer Lage zwischen flachen Polen hatten die Wirkungen auf Elemente von käuflichem und reinem Wismuth gleiche Richtung; dagegen war der absolute Betrag derselben geringer als bei äquatorialer Lage. Die thermoëlektrische Kraft des Wismuths erfährt hiernach im Magnetfelde Einwirkungen,

---

1) Phil. Mag. [5] 25, 45. — 2) Vgl. JB. f. 1887, 331. — 3) Phil. Mag. [5] 25, 285; Chem. News 57, 49. — 4) Ann. Phys. Beibl. 12, 68. — 5) JB. f. 1887, 294.

welche den von Righi[1]) und Goldhammer[2]) bezüglich der Widerstandsänderungen des Wismuths constatirten, vollkommen analog sind. So lange die Kraft des Magneten nicht den 100fachen Betrag der horizontalen Componente des Erdmagnetismus übertraf, zeigte sich kaum eine Einwirkung auf die Thermoëlemente; diese stieg erst rasch und wuchs später proportional der Magnetkraft, wenn diese von 5000 bis 10000 gesteigert wurde. Aehnlich verhält es sich nach Righi mit der Einwirkung auf den Widerstand.

W. Skobelzyn und D. Zinserling[3]) haben Messungen über die Gröfse der *Peltier'schen Wirkung* an Kupfer-Eisen-*Elementen* bei Temperaturen zwischen 0 und 100° C. angestellt und gefunden, dafs dieselbe mit wachsender Temperatur abnimmt, wie es die bekannte Tait'sche Formel voraussagt.

A. Campbell[4]) hat directe Messungen der *Peltier'schen Wirkung* an *Elementen* von Eisen-Cadmium, Zink-Eisen und Nickel-Neusilber angestellt und die thermoëlektromotorische Kraft zweier Thermosäulen von Eisen-Zink und Eisen-Argentan von gleicher Form und Gröfse mit der Peltier'schen Wirkung an ihnen verglichen.

Die Veröffentlichungen von J. Miesler[5]) über die *elektromotorischen Verdünnungsconstanten von Silber- und Kupfersalzen* und über die Zerlegung der *elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente* haben wir bereits besprochen[6]).

C. R. A. Wright und C. Thompson[7]) berichten in einer Note über die *Entwickelung schwacher Ströme durch rein physikalische Vorgänge* und die Oxydation von gewöhnlich nicht freiwillig oxydirenden Metallen unter dem Einflufs des Stromes, dafs zwei sogenannte „Luftplatten" (Platten, welche zugleich mit der Luft und der elektrolytischen Flüssigkeit in Berührung stehen)[8]), die in einer flachen Schale mit verdünnter Schwefelsäure einem oxydirbaren Metall gegenüber gestellt werden, gegen

[1]) JB. f. 1884, 249. — [2]) JB. f. 1887, 295. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 12, 539. — [4]) Daselbst. S. 402. — [5]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 642; 96, 183, 983, 1321. — [6]) JB. f. 1887, 286, 287. — [7]) Lond. R. Soc. Proc. 43, 268. — [8]) JB. f. 1887, 289.

dieses eine andere elektromotorische Kraft zeigen, als wenn jede Luftplatte allein angewendet wird. Diese Erscheinung und verwandte Phänomene wurden nach verschiedenen Richtungen näher untersucht.

Dieselben[1]) geben einen vorläufigen Bericht über Untersuchungen, die *Entstehung galvanischer Ströme bei der gegenseitigen Neutralisation von sauren und alkalischen Flüssigkeiten.* Sie untersuchten eine Reihe von Zellen, welche analog der pile à oxygène von Becquerel zusammengesetzt sind, d. h. welche zwei Platin- oder andere nicht oxydirbare Platten in zwei in passender Weise mit einander verbundenen Gefäfsen, von denen eins eine oxydirende, das andere eine reducirende Flüssigkeit enthält, eingetaucht werden. Solcher *Elemente*, welche Sauerstoff an der im Alkali befindlichen Platte entwickeln, sind mehrere studirt worden. Becquerel's Element mit concentrirter Salpetersäure; verdünnte Schwefelsäure, welche in Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat oder Kaliumferricyanid gelöst war; saure Lösungen von Eisenchlorid; mit Chlor gesättigte Salzsäure; verdünnte Schwefelsäure mit Bromlösung; wobei jedesmal eine starke Natronlauge als alkalische Flüssigkeit angewendet wurde. Ferner wurden solche Combinationen der Untersuchung unterworfen, welche an der in der Säure befindlichen Platte Wasserstoff abscheiden; diese enthielten als Säure schwach verdünnte Schwefelsäure, als alkalische Lösungen 1) concentrirte Natriumhyposulfitlösung mit Kalilauge, 2) eine Lösung von Pyrogallol in Natronlauge, 3) eine von Kupferchlorid in Ammoniak, 4) Eisenvitriol, gelöst in Chlorammonium und Ammoniak. Bei beiden Classen von Combinationen wurde das entwickelte Gas aufgefangen und gleichzeitig die Silbermenge bestimmt, welche in einem in den Stromkreis eingeschalteten Silbervoltameter abgeschieden wurde. Es erwies sich, dafs die Gasmenge stets dem Silberniederschlag äquivalent war.

Dieselben[2]) geben in einer neuen Arbeit über die *Entstehung galvanischer Ströme durch atmosphärische Oxydation* weitere

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **43**, 489. — [2]) Daselbst **44**, 182.

Ausführungen über die im vorigen Jahresberichte besprochenen Versuche[1]).

Th. Andrews[2]) hat Seine früheren Untersuchungen[3]) über *elektrochemische Wirkungen des magnetisirten Eisens* fortgesetzt und die elektromotorischen Kräfte beobachtet, welche auftreten, wenn ein magnetisirter und ein nicht magnetischer Eisenstab in dieselbe Flüssigkeit eintauchen. Die Methode war die früher schon angewendete. Bezüglich der neuen Beobachtungsresultate mufs auf das Original verwiesen werden.

E. L. Nichols und W. S. Franklin[4]) haben in einer Arbeit über die *elektromotorische Kraft der Magnetisirung* weiche Eisendrahtelektroden, die in zwei mit einander verbundene Röhren mit solchen Flüssigkeiten, welche auf das Eisen chemisch reagiren können, eintauchten, untersucht, das eine Glas zwischen die Pole eines starken Elektromagneten gebracht und die hierbei auftretenden elektromotorischen Kräfte gemessen. Gewisse Versuche, die Sie im Laufe der nach vielen Richtungen variirten Untersuchung anstellten, lassen darauf schliefsen, dafs die gebildeten Eisenlösungen an der im Magnetfelde liegenden Elektrode durch die magnetische Anziehung concentrirt werden, dafs also wesentlich *Concentrationsströme* entstehen. Auch dürften an den Elektroden zwischen Magnetpolen locale Ströme zwischen polaren und neutralen Stellen entstehen, welche eine Zerstörung der Passivität des Eisens im Magnetfelde bedingen.

F. Braun[5]) untersuchte die Ursachen einer elektromotorischen Kraft, welche beim An- und Abspannen von Spiralen aus einem magnetischen Metall, besonders stark bei Nickelspiralen, eintritt und nach Braun's Bezeichnung *Deformationsströme* hervorruft. Der fundamentale Versuch Braun's besteht in Folgendem. Wickelt man ein oder einige Meter *Nickel*draht zu einer Spirale von etwa 25 mm Weite und verbindet die Enden mit einem Multiplicator grofser Empfindlichkeit, so zeigt die Nadel beim Ausziehen der Spirale um 1 bis 2 cm einen Stromstofs in gewisser

---

[1]) JB. f. 1887, 289. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 44, 152. — [3]) JB. f. 1887, 98. — [4]) Sill. Am. J. [3] 35, 290. — [5]) Berl. Akad. Ber. 1888, 895, 959.

Richtung an; läfst man dann nach vorheriger Beruhigung die Spirale wieder in die ursprüngliche Form zurückkehren, so entsteht ein gleich starker Stromimpuls nach der anderen Seite. Spannt man an und ab im Tempo der Nadelschwingungen, so läfst sich der Ausschlag in bekannter Weise vergröfsern und leicht bis zu 50 Scalentheilen bringen. — Tordiren eines geraden Drahtes oder Auf- und Abwickeln einer Spule (also Bewegungen, wie sie beim Aufziehen oder dem freiwilligen Abrollen einer Uhrfeder entstehen) geben keinen Strom. — Da *Eisen*drähte die Erscheinung in bedeutend kleinerem Mafse zeigen, kann die Ursache nicht in der magnetischen Beschaffenheit der Metalle oder in einer Induction durch den Erdmagnetismus gesucht werden. Die diamagnetischen Metalle zeigen die Erscheinung nicht. — Unterscheidet man die Deformationsströme in Dilatations- und Contractionsströme, so ist die Richtung des Dilatationsstromes bei rechts gewundenen Spiralen der Richtung entgegengesetzt, in welcher der Draht das Zieheisen passirt hat; bei links gewundenen Spiralen geht er mit der Zugrichtung. — Ertheilt man dem Nickeldrahte eine longitudinale Magnetisirung der Art, dafs am gezogenen Ende ein Südpol entsteht, so werden die Wirkungen dadurch verstärkt. — Rasches Erwärmen der ganzen Spirale giebt denselben Effect wie die Dilatation, rasches Abkühlen wie die Contraction. Diese Erscheinung ist analog der Beziehung, welche für pyroëlektrische und Deformationsladung hemimorpher Krystalle besteht. Auch die Reciprocität zwischen elektrischem Strom und mechanischer Deformation liefs sich nachweisen, wie bei diesen Krystallen. — Die zweite Abhandlung beschäftigt sich vor Allem mit der Frage, ob die Deformationsströme aus magnetischen Eigenschaften erklärbar sind, was verneint wird auf Grund ausführlicher Untersuchungen der Erscheinungen, welche sich bei Spiralen aus Eisen- und Stahldraht zeigen und welche eben durch die magnetischen Eigenschaften des Metalles stark beeinflufst werden. — Braun gelangt schliefslich zu der Auffassung, dafs mechanische Kräfte, wie sie beim Durchpressen durch einen Drahtzug entstehen, Nickel in einen bestimmten molekularen Zustand versetzen, der mit demjenigen identisch ist, in welchem

s durch die Magnetisirung versetzt wird. Circulare Magnetisirung ann bis zu einem gewissen Grade ähnliche Wirkungen liefern; doch stört sie beim Eisen gerade die Haupterscheinung.

Die Experimentaluntersuchungen von A. Righi[1]) über die *ktromotorische Kraft des Selens* entziehen sich der vorwiegend ıysikalischen Bedeutung wegen unserer Berichterstattung.

W. von Uljanin[2]) hat die Untersuchung über die *Erzeugung ktromotorischer Kräfte im Selen durch Beleuchtung* nochmals fgenommen[3]), hauptsächlich um eine zuverlässige Methode zur erstellung wirksamer Selenpräparate zu finden. Ueber die ausdehnten Beobachtungen und deren etwas künstliche Deutung fst sich ein brauchbarer kurzer Bericht nicht geben, weshalb r lediglich die Herstellungsmethode mittheilen. Zwei gleich ofse Stücke *Platinglas* (Glas, auf welchem eine dünne, durchchtige Platinschicht eingebrannt ist) werden auf einer Eisenatte durch einen Bunsenbrenner so lange erhitzt, bis das Selen ch auf einen derselben auftragen läfst, was mittelst Bestreichen it einem Selenstäbchen geschieht; der andere Platinspiegel ird dann auf den mit Selen bedeckten heifs aufgedrückt, nachem Glimmerblättchen aufgelegt wurden, um directe Berührung er Spiegel zu vermeiden. Die Spiegel werden so auf einander elegt, dafs von jedem ein Stück über den Rand des anderen erausragt, damit Messingstreifen angelöthet werden können. eim Erkalten unter Druck nimmt die Selenschicht die Dicke er Glimmerblättchen an, etwa 0,05 bis 0,15 mm.

S. Kalischer[4]) bemerkt zu der vorstehend besprochenen rbeit, dafs die von Uljanin erhaltenen Resultate in Seinen rüheren Arbeiten schon angegeben seien, Er habe die zur Erеugung der photoëlektromotorischen Modification des Selens öthige Temperatur auf 190 bis 195° angegeben, während . Uljanin 195° vorschreibe. Auch widerspricht Kalischer iner uns im Original nicht zugänglichen Arbeit von A. Righi[5])

[1]) Ann. Phys. Beibl. 12, 683. — [2]) Ann. Phys. [2] 34, 241. — [3]) Vgl. JB. f. 1886, 264; f. 1887, 290 (Kalischer); f. 1885, 248 (W. Siemens, sowie S. Bidwell). — [4]) Ann. Phys. [2] 35, 397. — [5]) Estratto dal volume III degli Studi offerti dalla Università Padovana alla Bolognese nell' VIII centenario ecc.

über das *elektromotorische Verhalten des Selens.* Die gegenüber v. Uljanin[1]) geltend gemachten Prioritätsansprüche gesteht Dieser übrigens gern zu.

Gouy und Rigollot[2]) geben in einer Mittheilung über ein *elektrochemisches Actinometer* an, dafs zwei *Kupfer*platten, von denen die eine durch Erhitzen über einem Bunsenbrenner bis zur Braunfärbung oxydirt, die andere blank gebeizt ist, in Kochsalzlösung eine geringe Potentialdifferenz zeigen, welche durch Beleuchtung der oxydirten Platte verstärkt wird. Die Lichtwirkung, welche für Tageslicht einige Hundertstel Volt Potentialdifferenz, bei Sonnenlicht nahe 0,1 Volt hervorbringt, tritt schon deutlich hervor, wenn man dem Apparate eine Kerze auf einige Meter Entfernung nähert. Die Wirkung erfolgt augenblicklich und wird durch alle Spectralfarben hervorgebracht.

Ein anderes *lichtempfindliches Element* haben G. Chaperon und E. Mercadier[3]) angegeben. Dasselbe besteht aus zwei *Silber*streifen, von denen einer blank ist, während der andere durch Elektrolyse von Schwefelnatriumlösung mit einer dünnen Schwefelsilberschicht überzogen ist, und welche in einem Reagirglase in angesäuertes Wasser, Kalilösung oder dergl. tauchen. Die schwache Potentialdifferenz dieser Zusammenstellung wird durch Bestrahlung mit geeignetem Licht instantan erhöht. Läfst man die Strahlen eines Hydrooxygenlichts durch ein Rad mit Oeffnungen periodisch auf das Glas fallen und schaltet ein Telephon in den Stromkreis ein, so giebt dieses einen Ton, bis zu 1000 Schwingungen in der Secunde. Zu solchen Versuchen mit periodischer Bestrahlung eignen sich auch die Elemente von Gouy und Rigollot.

A. Elsas[4]) besprach die Anwendbarkeit des *Differentialinductors zu Widerstandsmessungen.* Der Apparat ist im Wesentlichen nichts Anderes als eine Inductionsspule, welche auf eine Doppelspirale aus zwei genau gleichen, mit und neben einander aufgewundenen Drähten gebracht ist. Läfst man durch eine

---

[1]) Ann. Phys. [2] 35, 846. — [2]) Compt. rend. **106**, 1470. — [3]) Daselbst, S. 1595. — [4]) Ann. Phys. [2] 35, 828.

solche Doppelspirale einen Strom in der Weise gehen, dafs die beiden gleichen Drähte in entgegengesetzter Richtung durchflossen werden, so ist die Gesammtwirkung auf den Draht der Inductionsspule gleich Null, wovon man sich bei Anwendung von Wechselströmen überzeugen kann, indem man die Spule mit einem Telephon verbindet: dieses giebt keinen Ton, wenn die inducirenden Drähte wirklich gleich sind. Zur Widerstandsmessung schaltet man die beiden gleichen Drähte wie beim Differentialgalvanometer, fügt in den einen Zweig einen zu messenden Widerstand, in den anderen einen Rheostaten ein und bringt durch Stöpselung das Telephon zum Schweigen. Wie alle Widerstandsbestimmungen mit Wechselströmen leidet diese Methode an dem Uebelstande, dafs sie gar nicht auf Drähte mit Selbstinduction und nur bedingungsweise auf elektrolytische Widerstände angewendet werden kann. Elsas empfiehlt, für Elektrolyte ein Widerstandsgefäfs mit drei Elektroden a b c, von denen die äufseren einander möglichst gleich sind, zu verwenden. Ist die Entfernung ab kleiner als bc, verbindet man b mit der Stromquelle und legt ab unter Vorschaltung eines Rheostaten in den einen Stromzweig, bc in den anderen, so läfst sich die Differenz der elektrolytischen Widerstände zwischen ab und bc messen. — Der benutzte kleine Apparat gestattete, Widerstände zwischen 10 und 400 S.-E. bis auf etwa 0,1 Proc. genau zu bestimmen.

J. Popper[1]) empfiehlt, zur *Messung nicht inductionsfreier metallischer Widerstände* die Brückenmethode mit constantem Strom zu benutzen, indem man in den Brückendraht eine selbstthätige Unterbrechung und ein Telephon einschaltet. Das Schweigen des Telephons zeigt dann Stromlosigkeit der Brücke an.

Derselbe[2]) verwendet als *Wechselstromapparat* bei Messungen mit Hülfe des Telephons statt der Inductorien eine mit dem Poggendorff'schen Inversor im Princip übereinstimmende Einrichtung, bei welcher, um die Unterbrechungsgeräusche zu verhindern, die rotirenden Scheiben in geeigneter Weise mit Spitzen versehen sind, die durch Quecksilber schlagen.

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 12, 677. — [2]) Daselbst, S. 255.

R. Lewandowski[1]) hat einen einfachen *Disjunctor für Wechselströme* angegeben. Er läfst den Wagner'schen Hammer gegen zwei metallische Spitzencontacte schlagen, von denen der eine der gewöhnliche Unterbrechungscontact ist, während der andere von der primären Strombahn isolirt ist. Die secundäre Spirale wird mit den beiden Contacten verbunden. Verbindet man mit diesen auch noch ein Galvanometer von grofsem Widerstande, so mifst dasselbe die gleich gerichteten und zeitlich gleich verlaufenden Oeffnungsinductionsströme, da die Schliefsungsinductionsströme sich durch die Spirale und den kurzen Schlufs zwischen den beiden Contacten ausgleichen. Will man die Schliefsungsströme messen, so wird einer der Contacte mit der Inductionsspirale, diese mit dem Galvanometer und das Galvanometer mit dem zweiten Contact verbunden. Hiernach läfst sich jeder beliebige Inductionsapparat durch Hinzufügen eines Contacts und einer Polklemme für gleich gerichtete, galvanometrisch mefsbare Ströme einrichten.

J. C. Pürthner[2]) verfährt in ganz ähnlicher Weise wie Lewandowski (oben), um die Wechselströme der Inductionsspiralen zu trennen, und giebt ein Verfahren an, wie mit Hülfe dieser Methode die *Widerstandsmessung von Elektrolyten* vorzunehmen ist.

O. Zahrada's neue Methode zur *Bestimmung des elektrischen Widerstandes im absoluten Mafse*[3]) ist von wesentlich theoretischer Bedeutung.

F. Kohlrausch[4]) hat neuerdings sehr sorgfältige Bestimmungen des *absoluten Widerstandes von Quecksilber* vorgenommen. Wir können nur die gefundenen Zahlenwerthe registriren:

1 Ohm = 1,0632 Siemens oder m/qmm Quecksilber 0°.

1 Siemens = 0,9406 Ohm.

Aus einer Vergleichung, welche Glazebrook zwischen einer Kohlrausch'schen Neusilbernormale und der British-Association-Einheit vorgenommen hat, ergab sich ferner:

1 B. A. E. = 1,0489 S.; 1 B. A. E. = 0,9866 Ohm.

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 12, 603. — [2]) Ann. Phys. [2] 35, 558; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 97, 378. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 12, 400. — [4]) Ann. Phys. [2] 35, 700.

E. Dorn[1]) hat als Hauptmittelwerth aus Seinen in den ıhren 1885 und 1886 ausgeführten zahlreichen Messungen *Ohm* = 1,0624 in m/mm² Hg bestimmt.

R. T. Glazebrook und T. C. Fitzpatrick[2]) haben nach einer rläufigen Mittheilung die Länge einer Quecksilbersäule von qmm Querschnitt, deren *Leitungswiderstand* gleich 1 Ohm ist, ı 106,29 cm bestimmt. Die Röhren, welche Sie zur Untersuchung enutzten, wurden durch Auswägen calibrirt, mit reinem Quecksilber gefüllt und im Eisbade beobachtet.

H. Wuilleumier[3]) führte eine *Ohmbestimmung* nach der elektrodynamischen Methode von Lippmann[4]) aus und fand die dem Ohm entsprechende Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt bei 0° 106,27 cm lang.

Aus einer umfangreichen Untersuchung von J. Klemenčič[5]) über *Normal-Widerstandseinheiten aus Platin-Iridium*, auf deren reichen aber vorwiegend physikalisch-technischen Inhalt wir leider nicht näher eingehen können, sind die allgemeinen Resultate hervorzuheben. Von mehreren zur Herstellung von Widerstandsetalons, Rheostaten u. s. w. neuerdings empfohlenen Drahtsorten (Platin-Iridium, Platinsilber, Nickelin und Neusilber) erfüllen das Platin-Iridium und Platinsilber die meisten jener Bedingungen, welche man an ein zu Normalwiderständen dienendes Material stellt, und deren wichtigste ist, daſs der Draht bei der gleichen Temperatur zu jeder Zeit denselben Widerstand zeige. Das *Platinsilber* verdient noch den Vorzug vor dem Platin-Iridium wegen des kleineren Temperaturcoëfficienten. Gegen die Anwendung der *Nickelin*drähte[6]), welche sonst auch viele gute Eigenschaften besitzen, spricht ihre geringe Resistenzfähigkeit bei chemischen Einflüssen und die hohe thermoëlektrische Kraft gegen Kupfer; sie scheinen jedoch wegen des kleinen Temperaturcoëfficienten ganz besonders zur Herstellung von Widerstandskästen (Stöpselrheostaten) geeignet zu sein.

---

[1]) Berl. Ber. 1888, 731. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **44**, 379. — [3]) Compt. rend. 106, 1590. — [4]) JB. f. 1882, 149. — [5]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 97, 838. — [6]) JB. f. 1886, 249.

Nach W. H. Preece[1]) ist der *specifische Widerstand bei* 60° F. (14° C.) für

Silber	Kupfer	Reines Eisen	Käufliches Eisen
1,609	1,642	9,753	9,907

Das käufliche Eisen leitet sonach 6,034 mal, und nicht wie gewöhnlich angegeben wird 6,558 mal schlechter als reines Kupfer. Der Temperaturcoëfficient des käuflichen Eisens ist 0,0048.

Mordey[2]) giebt die *specifischen Widerstände* ϱ und die Temperaturcoëfficienten α einer Anzahl von *Metallen* und *Legirungen* wie folgt an:

	Kupfer	Weiches Eisen	Gezogenes Messing	Neusilber	Klavierdraht
ϱ	1	5,27	6,05	8,88	16
α	0,369	0,691	0,164	0,080	0,517

	Platinoïd	Arsenhaltiges Kupfer	Headfield Manganstahl
ϱ	20	28,5	37,1
α	0,44	0,061	0,229.

Nach J. A. Fleming[3]) ist der *Widerstand des Manganstahls* sehr grofs, bei 0° etwa 68 Mikrohm bezogen auf 1 ccm; dabei ist der Temperaturcoëfficient dreimal gröfser als der von Neusilber.

Nach H. Wedding[4]) nimmt die *Leitungsfähigkeit von Eisendraht* mit der Summe an Phosphorgehalt und Mangangehalt ab, während Kohlenstoff und Silicium ohne merkliche Einwirkung auf das Leitungsvermögen sind. Entsprechend zeigt sich bei Eisen mit Kohlenstoff- und Siliciumgehalt reguläres Kleingefüge, während Phosphor und Mangan das Gefüge stark beeinflussen; so ändert letzteres die reguläre Form des Eisens in die rhombische, säulenförmige ab.

Eine Arbeit von W. H. Preece[5]) über die *Wärmewirkung des elektrischen Stromes* schliefst sich an eine ältere Untersuchung an[6]), welche Ihn zu dem Resultat führte, dafs die Wärme-

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. **12**, 73. — [2]) Daselbst, S. 677. — [3]) Daselbst, S. 370. — [4]) Daselbst, S. 535. — [5]) Lond. R. Soc. Proc. **43**, 280; **44**, 109. — [6]) JB. f. 1884, 238.

entwickelung in einem Draht durch ein und denselben Strom mittelst einer Formel dargestellt werden könne, in welcher nur eine von der Natur des Drahtes abhängige Constante a und d die Dicke des Drahtes eingeht. Die zum Schmelzen der Drähte erforderliche Stromstärke J wurde gemessen und $J = a\,d^{3/2}$ gefunden. Um dieses Gesetz zu bestätigen, wurden neue Messungen vorgenommen und die Stromstärken bestimmt, welche erforderlich waren, 1) einen auf den Draht gebrachten Schellacktropfen zu schmelzen (77°), 2) den Draht zum Glühen zu bringen (525°), 3) ihn zu schmelzen. Als Stromquelle wurde eine Accumulatorenbatterie von 52 Elementen benutzt, deren Strom durch einen eingeschalteten Rheostaten von dickem Eisendraht regulirt werden konnte. Wenn die Dicke in Millimetern gerechnet wurde, ergaben sich für die Constante a die folgenden Werthe: *Kupfer* 80,0; *Aluminium* 59,2; *Platin* 40,4; *Neusilber* 40,8; *Platinoïd* 37,1; *Eisen* 24,6; *Zinn* 12,8; *Legirung* von 2 Thln. *Blei* und 1 Thl. *Zinn* 10,3; *Blei* 10,8.

O. Tumlirz und A. Krug[1]) studirten die *Aenderung des Widerstandes galvanisch glühender Drähte mit der Stromstärke*, sowie die Beziehungen zwischen dem Widerstande eines durch den Strom zum Glühen gebrachten Platindrahtes und seiner Leuchtkraft.

F. Braun's[2]) *elektrisches Pyrometer* für wissenschaftliche und technische Zwecke, welches von der Firma Hartmann und Braun in Bockenheim-Frankfurt in den Handel gebracht worden ist, beruht auf der Widerstandsänderung einer *Platin*spirale bei Aenderungen ihrer Temperatur. Diese Widerstandsänderung wird mit Hülfe einer Wheatstone'schen Brücke gemessen, auf welcher die Temperaturen unmittelbar abzulesen sind. Zur Normirung der Pyrometer werden die Temperaturen von schmelzendem Eis, Wasserdampf und Schwefeldampf benutzt, während die Justirung bis zu etwa 1000° durch Vergleichung mit einem Luftthermometer von Porcellan erfolgt.

---

1) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 1015; 96, 1007. — 2) Elektrotechnische Zeitschr. 9, Heft 18 (Sep.-Abdr.); Zeitschr. angew. Chem. 1888, 570 (Ausz.).

Neue Beobachtungen von C. L. Weber[1]) über die *Widerstandsänderungen, welche Metall-Legirungen beim Schmelzen erfahren*[2]), beziehen sich auf Legirungen von Zinn mit Blei und von Zinn mit Wismuth, für welche Spring[3]) und Mazzotto[4]) neuerdings den Verlauf des Schmelzprocesses systematisch studirt haben. Es zeigten sich zwischen dem Gange der Wärmetönungen, welche diese Forscher beobachteten, und dem Verlauf des elektrischen Widerstandes weitgehende Analogien. Bezüglich der Einzelheiten mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

L. Grunmach[5]) hat die *Aenderungen des Leitungswiderstandes von Quecksilber* in dem Temperaturintervall von —90 bis 20° untersucht, um die von Clausius und von W. v. Siemens ausgesprochene und bei verschiedenen Metallen auch näherungsweise bestätigt gefundene Vermuthung, dafs der Leitungswiderstand der festen Metalle nahezu proportional der absoluten Temperatur sei, in Beziehung auf ihre Gültigkeit für Quecksilber in erstarrtem Zustande zu prüfen. Die mit gereinigtem Quecksilber ausgeführten Versuche zeigten jedoch, dafs es nicht allein im flüssigen, sondern auch im festen Zustande und im beträchtlichen Abstande von seinem Schmelzpunkte hinsichtlich des galvanischen Leitungswiderstandes eine entschiedene Ausnahme gegenüber den anderen einfachen reinen Metallen bildet. Der Temperaturcoëfficient der Widerstandsabnahme des starren Quecksilbers ist im Temperaturintervall von —40 bis —90° keineswegs constant, sondern nimmt beständig ab, und zwar von 0,026 zwischen —40 und —50° bis zu 0,00037 zwischen —80 und —90°. — Daneben hat Grunmach die gleichzeitig von C. L. Weber[6]) sowie von Cailletet und Bouty[7]) gefundene starke Widerstandsänderung beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand nicht bestätigen können. Während nach Weber der Widerstand des geschmolzenen Quecksilbers schnell auf einen Werth steigt, der etwa das Vierfache desjenigen beträgt, welchen

---

[1]) Ann. Phys. [2] 34, 576. — [2]) JB. f. 1886, 250. — [3]) Daselbst, S. 10[illegible] — [4]) 1886 in den JB. nicht übergegangen. — [5]) Ann. Phys. [2] 35, 764. — [6]) JB. f. 1885, 256. — [7]) Daselbst.

starre Quecksilber in der Nähe des Schmelzpunktes besitzt, l Grunmach den Widerstand nach dem Schmelzen (bei l0°) nur etwa 1,5 mal so grofs als den Widerstand vor nn des Schmelzens bei — 40°. — Für das flüssige Quecksilber hen — 30 und + 20° wurde der constante Temperatur-icient 0,386 für die Widerstandsabnahme gefunden.

C. G. Knott[1]) hat genauere Messungen über die *Wider-sänderung von Palladium*, welches mit Wasserstoff beladen ngestellt und die thermoëlektrische Stellung des hydrogeni- ı Palladiums bestimmt.

Derselbe[2]) studirte den elektrischen *Widerstand des Nickels* hohen Temperaturen, wobei Er feststellte, was nach dem ıalen Verhalten des Nickels in thermoëlektrischer Bezie- zu erwarten war, dafs die Zunahme des Widerstandes für emperaturzunahme bei Nickel wächst, bei 200° merklich an- t und nun bis 320° constant bleibt, worauf eine plötzliche erung und ein späteres stetiges, aber langsames Anwachsen Widerstandes erfolgt. Die Sprungstellen sind dieselben wie len thermoëlektrischen Anomalien.

A. Battelli[3]) hat ebenfalls die unregelmäfsige *Aenderung Leitungswiderstandes von Nickel bei der Temperaturerhöhung* atirt. Nach Ihm läfst sich für die Widerstandsänderung 'ormel $v = at + bt^2$ aufstellen, wenn zwischen 0 und 220°),003981, $b = -0{,}0_5 22$, zwischen 230° und 360° $a = 0{,}004352$, $-0{,}0_5 18$, zwischen 380° und 410° $a = 0{,}003322$, $b = -0{,}0_5 12$ Der Widerstand bei $t = 0$ ist 2,312. Den Unregelmäfsig- n der Widerstandsänderung gehen solche im thermoëlektri- ı Verhalten parallel, die thermoëlektrische Kraft zeigt Sprung- n bei 210 bis 240° und bei 360 bis 385°.

J. Faé[4]) hat eine im letzten Jahresbericht besprochene rsuchung[5]) über den *Einflufs des Magnetismus auf den ischen Widerstand metallischer Leiter* fortgesetzt und ist i zu Resultaten gelangt, die qualitativ die Beobachtungen D. Goldhammer[6]) bestätigen.

Ann. Phys. Beibl. 12, 114. — [2]) Daselbst, S. 115. — [3]) Daselbst, . — [4]) Daselbst, S. 68. — [5]) JB. f. 1887, 296. — [6]) Daselbst, S. 295.

E. van Aubel[1]) untersuchte den *Einflufs des Magnetismus und der Wärme auf das elektrische Leitungsvermögen des Wismuths* und seiner Legirungen mit *Blei* und *Zinn*[2]). Das Wismuth wurde in dreierlei molekularen Zuständen untersucht, geschmolzen und langsam abgekühlt, geschmolzen und schnell gekühlt, oder drittens geprefst, indem es durch einen Drahtzug gegangen war. Letzteres zeigte eine radiale Structur im Querschnitt senkrecht zur Axe des Drahtes. Die Legirungen wurden ebenfalls im gehärteten und im langsam gekühlten Zustande beobachtet. Die Drähte waren dabei in ein Wasserbad gebracht, welches von unten geheizt werden konnte; als Elektromagnet diente ein grofser Ruhmkorff'scher, der durch den Strom einer Dynamomaschine erregt wurde. Die Widerstände wurden nach der Thomson'- und der Kirchhoff'schen Methode mit Hülfe eines aperiodischen Galvanometers bestimmt. Was den Einflufs der Temperatur auf den Widerstand der verschiedenen Wismuthstäbchen anbetrifft, so zeigten einige eine Vermehrung, andere eine Verminderung des Widerstandes mit steigender Temperatur, während bei den Legirungen stets eine Vermehrung eintrat. Der Grund des verschiedenen Verhaltens bei den Wismuthstäben konnte nicht gefunden werden. Die Molekularstructur bestimmt sehr den Grad der Einwirkung. — Der Magnetismus bringt stets eine Vergröfserung des Widerstandes hervor; sein Einflufs nimmt indessen ab, wenn sich die Temperatur erhöht, und er ist auch bei den Legirungen kleiner als bei Wismuth.

A. von Ettinghausen[3]) prüfte in einer Arbeit über die *Widerstandsänderungen von Wismuth, Antimon und Tellur im magnetischen Felde* eine von Boltzmann aufgestellte Theorie[4]), betreffend die Aenderung, welche infolge der Hall'schen Wirkung der Widerstand einer rechteckigen ebenen Platte erfährt, durch die in der Längsrichtung ein gleichförmiger Strom fliefst, während die Längsseiten mit zahlreichen secundären (Hall-) Elektroden

---

[1]) Arch. ph. nat. [3] 19, 105; Belg. Acad. Bull. [3] 15, 198; Phil. Mag. [5] 25, 191. — [2]) Vgl. JB. f. 1887, 295 (Goldhammer), 298 (Righi). — [3]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 714. — [4]) JB. f. 1887, 296.

versehen sind, von denen je zwei gegenüberliegende mit einander verbunden werden. Die Boltzmann'sche Formel bestätigte sich am Wismuth in befriedigender Weise; auch die Widerstandszunahme einer radial von einem galvanischen Strome durchflossenen Metallplatte wurde der Theorie entsprechend gefunden. — Wismuth zeigte außer dieser noch eine von der Gestalt unabhängige Widerstandsvermehrung, welche früher von Righi und Hurion[1]) beobachtet worden ist. Diese letztere Aenderung stieg bis zu etwa 30 Proc. Bei Platten von Tellur und Antimon wuchs ebenfalls der Widerstand, wenn sie senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien lagen, jedoch in viel kleinerem Maße.

Versuche von E. H. Hall[2]) über die *Wirkung der magnetischen Kraft auf die äquipotentialen Linien eines elektrischen Stromes* knüpfen an die Untersuchungen von S. Bidwell[3]) an, und beziehen sich vielfach auf die von von Ettingshausen und Nernst[4]) entdeckten Beziehungen. Die Einzelheiten der Untersuchung entziehen sich wegen ihrer Reichhaltigkeit unserer Berichterstattung.

S. Sheldon[5]) hat *Widerstände von Elektrolyten* nach einer elektrometrischen Methode und nach der Methode von Kohlrausch mit Wechselströmen gleichzeitig gemessen, mit besonderer Rücksicht auf die vergleichenden Versuche von Bouty und Foufsereau[6]), welche bei stark verdünnten Lösungen die erstere Methode zuverlässiger fanden. Er zeigt, dafs das Kohlrausch'sche Mefsverfahren auch bei grofsen Verdünnungen vollkommen anwendbar bleibt, und giebt demselben wegen der einfachen Handhabung den Vorzug.

W. Ostwald[7]) beschreibt die Einrichtungen, deren Er sich bei der *Messung elektrolytischer Widerstände* nach der Methode von F. Kohlrausch bedient.

N. von Klobukow[8]) construirte für elektrochemische Arbeiten einen *Stempelrheostat* mit Quecksilbercontacten und einen *Elektrodenbehälter* mit Quecksilbercontacten.

---

[1]) JB. f. 1885, 259. — [2]) Sill. Am. J. [3] 36, 131, 277. — [3]) JB. f. 1884, 274. — [4]) Daselbst 1886, 256. — [5]) Ann Phys. [2] 34, 122. — [6]) JB. f. 1885, 260. — [7]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 561. — [8]) J. pr. Chem. [2] 37, 375.

B. v. Tietzen-Hennig[1]) beschäftigte sich mit der Frage, ob die *scheinbar festen Elektrolyte*, welche durch Mischung einer *Salzlösung* mit einem Gypsbrei oder mit einer Gelatinelösung erhalten und in den sogenannten trockenen Elementen benutzt werden, als feste Leiter oder als heterogene Körper, in welchen leitende Salzlösung mit einer nichtleitenden Substanz gemischt sind, zu betrachten seien. Natürlich verhielten sich die trockenen Elektrolyte der letzteren Annahme entsprechend.

H. Jäger[2]) untersuchte die *Leitungsfähigkeit der Lösungen von Salzen der Schwermetalle* zwischen Elektroden der entsprechenden Metalle. Die Beobachtungen wurden mit Hülfe des Differentialgalvanometers gemacht, in dessen einem Zweig ein Widerstand, in dem anderen die Lösung und ein Rheostat eingeschaltet war. Die Flüssigkeit befand sich in einem graduirten Glascylinder, dessen obere Elektrode verschiebbar gemacht war, um durch Messung bei zwei Elektroden-Abständen die Polarisation eliminiren zu können. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Werthe für die relative Leitungsfähigkeit der Valenz (absolute Leitungsfähigkeit dividirt durch die Verdünnungszahl) verzeichnet.

	20 l.	40 l.	80 l.	160 l.	320 l.	640 l.	1280 l.
Bleinitrat . .	79,68	83,68	89,12	94,08	—	—	—
Bleiacetat . .	—	—	48,64	59,20	71,04	81,92	92,16
Silbernitrat .	—	—	226,00	236,32	244,16	263,04	—
Silbersulfat .	—	—	—	187,52	199,04	213,76	226,56
Silberacetat .	—	—	—	174,72	182,72	194,56	206,08
Zinksulfat . .	58,14	67,68	78,08	89,44	102,72	—	—
Zinkbromid .	—	164,60	166,64	168,48	160,32	154,24	147,20
Zinkjodid . .	—	103,08	105,12	110,56	115,52	—	—
Kupfersulfat .	54,94	63,68	73,84	85,12	96,64	104,96	117,76
Kupferacetat .	31,44	39,24	48,48	57,28	—	—	—

E. Bouty[3]) giebt in einer Abhandlung über das *elektrische Leitungsvermögen der Salzlösungen und Säuren* mittlerer Concen-

[1]) Ann. Phys. [2] **35**, 467. — [2]) Wien. Akad. Ber. [2] **96**, 317. — [3]) Ann. chim. phys. [6] **14**, 36.

tration eine Zusammenstellung und Erweiterung Seiner Untersuchungen, 1) über das Leitungsvermögen des gelösten Chlorkaliums, 2) das Gesetz für das Leitungsvermögen normaler Salze in mittlerer Concentration, 3) das Leitungsvermögen anomaler Salze und der Säuren, 4) das Verhalten von Mischungen verschiedener Lösungen, welche nicht chemisch auf einander wirken. Wir haben den früheren Referaten über die in den Compt. rend. veröffentlichten Untersuchungen[1]) nichts hinzuzufügen. — Auch die Abhandlung über die Anwendung des *Elektrometers* zum Studium des *chemischen Gleichgewichtes*[2]) enthält meist schon früher veröffentlichte und besprochene Untersuchungen.

J. D. Otten[3]) hat die *Leitungsfähigkeit von Fettsäuren* und ihre Abhängigkeit von der *Temperatur* nach der Methode von F. Kohlrausch untersucht, wobei die Flüssigkeiten sich in zur Erwärmung geeigneten Gefäfsen befanden. Die Versuche betrafen neun Lösungen von Ameisensäure, neun Lösungen von Essigsäure, je vier Lösungen von Propion- und Buttersäure. Es ergab sich, dafs die Widerstände der Säuren in der homologen Reihe zunehmen. Bei allen wuchs die Leitungsfähigkeit mit dem Procentgehalt der Lösungen bis zu einem Maximum und nahm dann wieder ab. Das Maximum liegt für Ameisensäure bei etwa 30 Gewichtsprocenten; für die höheren Glieder der homologen Reihe tritt es früher ein, nämlich für Essigsäure bei 16, Propionsäure bei 12 und Buttersäure bei 10 Proc. Je besser die Lösungen derselben Säure leiten, desto mehr neigen sich die Temperaturcurven gegen die Axe der Leitungsvermögen und desto convexer werden sie in Beziehung auf die Axe der Temperaturen.

K. Hartwig's[4]) Untersuchungen über die *elektrische Leitungsfähigkeit von Lösungen einiger Glieder der Fettsäurereihe in Wasser und einigen Alkoholen* beziehen sich auf die ersten Glieder dieser Reihe, welche (mit Ausnahme der in Amylalkohol unlöslichen Ameisensäure) mit Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol und Amylalkohol mischbar sind. Die Leitungsfähigkeit zeigte im Allgemeinen Maxima für bestimmte Mischungsverhält-

[1]) JB. f. 1886, 265, 266; f. 1887, 306. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 14, 74. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 12, 259. — [4]) Ann. Phys. [2] 33, 58.

nisse, die indessen keinen Zusammenhang mit denjenigen erkennen lassen, bei welchen die grösste Volumcontraction und Wärmeentwicklung stattfindet. Die Maxima der Contraction lagen für *Essigsäure* in Alkohol bei 25 Proc., für *Buttersäure* in Alkohol bei 41 und 12 Proc., für *Ameisensäure* in Methylalkohol bei 40 und 10 Proc., für Essigsäure in Methylalkohol bei 34 Proc., für Buttersäure in Methylalkohol bei 24 Proc. Die *Leitungsfähigkeit* hatte ihr Maximum für Ameisensäure in Wasser bei 30 Proc. für Buttersäure in Wasser bei 12 Proc.; Ameisensäure zeigte in Methyl- wie in Aethylalkohol kein Maximum, sondern zwei Inflexionspunkte, das Maximum der Essigsäure in Methylalkohol ist sehr von der Temperatur abhängig (30 Proc. bei 18°); Buttersäure in Methylalkohol hat das Maximum bei 17,3 Proc.; Essigsäure in Aethylalkohol bei 49 Proc., Buttersäure in Aethylalkohol bei 21,6 Proc., Essigsäure in Amylalkohol bei 54 Proc., Buttersäure in Amylalkohol bei 26 Proc. — Die Resultate der Untersuchung sind nicht wesentlich durch die Esterbildung aus den Gemischen beeinflufst, da die Messungen sehr bald nach der Mischung vorgenommen wurden. Die auffallende Erscheinung der Inflexionspunkte in den Curven für die Leitungsfähigkeiten der alkoholischen Lösungen von Ameisensäure scheinen nicht von einem Wassergehalt der letzteren bedingt zu sein, da 40 bis 60procentige Ameisensäure in alkoholischer Lösung sie nicht zeigt. — Im Allgemeinen zeigen die Beobachtungen, dafs das Maximum um so früher eintritt, je mehr Kohlenstoff die gelöste Säure und je weniger Kohlenstoff das Lösungsmittel besitzt. — Die reine Ameisensäure, deren Leitungsfähigkeit 16000 mal gröfser ist als diejenige der concentrirten Essigsäure, tritt aus der Reihe der Nichtleiter heraus, was auf das Fehlen der Methylgruppe zurückgeführt wird. Die Ameisensäure erfährt durch Lösung in einem Alkohol, der die Methylgruppe enthält, eine ebensolche Verminderung der Leitungsfähigkeit, als ob sie selbst diese Gruppe aufnehme.

H. Crompton[1]) geht in einer Anwendung von Mendele-

[1]) Chem. Soc. J. 53, 116.

jeff's Theorie der Lösungen [1]) auf die *elektrische Leitungsfähigkeit wässeriger Lösungen* von der Auffassung aus, dafs die Existenz von *Hydraten* in Lösungen, beispielsweise von Schwefelsäure, sich ebenso durch Sprungstellen in dem Verlauf der Curven, welche den Differentialquotienten dk/dp des Leitungsvermögens in Beziehung auf die Concentration darstellen, aussprechen müsse, wie nach Mendelejeff solche Sprungstellen für den Differentialquotienten des specifischen Gewichtes ds/dp bestehen. Die Betrachtung der Curven, welche sich aus den Resultaten von F. Kohlrausch [2]) ableiten lassen, ergab indessen nicht das gewünschte Resultat, weshalb weiter die zweiten Differentialquotienten d^2k/dp^2 untersucht wurden. Diese nun haben die Eigenschaft, dafs ihre Curven aus linearen Theilen bestehen, welche durch Sprungstellen getrennt sind, und die Sprungstellen fallen auf diejenigen Werthe von p, welche den von Mendelejeff angegebenen Hydraten und aufserdem noch dem *Hydrat* $H_2SO_4 . 24 H_2O$ entsprechen. Somit sei der Einflufs der Hydratbildung auf die Leitungsfähigkeit bewiesen. — Aehnliche Sprünge zeigen die zweiten Differentialquotienten bei *Salpeter-*, *Phosphor-* und *Essigsäure*, sowie bei Kali- und Natronlösungen, woraus auf *Hydrate* von der Formel $HNO_3 . 15 H_2O$, $HNO_3 . 4 H_2O$, $H_3PO_4 . 7 H_2O$, $H_3PO_4 . 2 H_2O$, $KOH . 6 H_2O$, $NaOH . 6 H_2O$, $KOH . 10$ oder $11 H_2O$, $NaOH$ 10 bis $11 H_2O$ geschlossen wird. — Am Schlufs der Abhandlung wird theoretisch zu begründen versucht, dafs das Leitungsvermögen als Function des Procentgehaltes durch eine Gleichung von der Form $k = Bp + Cp^2 + Dp^3$ darstellbar sein mufs.

H. E. Armstrong [3]) sieht in den Resultaten von Crompton, welcher auf Seine Veranlassung obige Arbeiten ausgeführt hat, eine wichtige Bestätigung Seiner im Gegensatz zu der Dissociationshypothese stehenden *Associationstheorie* der *Elektrolyse*, nach welcher die *Leitungsfähigkeit* von Elektrolyten wesentlich von der Bildung molekularer Verbindungen, die den Hydraten analog aufzufassen sind, abhängen soll.

E. Bouty [4]) hat seine Untersuchungen über die *molekularen*

[1]) JB. f. 1886, 134 ff.; f. 1887, 167 f. — [2]) JB. f. 1876, 115; f. 1879, 137 f. — [3]) Chem. Soc. J. 53, 125. — [4]) Compt. rend. 106, 595, 654.

Leitungsfähigkeiten auf *Salpetersäure und Lösungen von Nitraten in Salpetersäure* ausgedehnt. Die Leitungsfähigkeit der concentrirten Salpetersäure wächst, wenn in derselben Nitrate gelöst werden, nahezu proportional der Salzmenge. Die Zunahme für 1 Aequivalent des Salzes beträgt bei NH_4NO_3 6,990, bei KNO_3 6,924, bei $RbNO_3$ 7,035, $TlNO_3$ 6,871, $NaNO_3$ 6,068. Dabei gilt als Einheit der Leitungsfähigkeit die einer Normallösung von Salpetersäure zu 1 Aeq. auf einen Liter (specifischer Widerstand 4,59 Ohm bei 0°). Die Zunahmen für die vier ersten Salze sind nahezu gleich, die für das Natriumnitrat ist kleiner. Bouty führt dies auf den Umstand zurück, dafs die vier Salze mit Salpetersäure chemische Verbindungen eingehen, welche Ditte[1]) im krystallisirten Zustande dargestellt hat, während für das salpetersaure Natron entsprechende Verbindungen nicht existiren. — Der Zusatz von Wasser zu rauchender Salpetersäure hat eine demselben nahezu proportionale Vermehrung der Leitungsfähigkeit der Säure zur Folge, für je $^1/_2 H_2O$ um 0,456 bis zur Zusammensetzung $HNO_3 . 1,5 H_2O$. Sodann steigt die Leitungsfähigkeit um 0,147 für $^1/_2 H_2O$ bis zur Zusammensetzung $HNO_3 . 3,25 H_2O$ und erreicht ein Maximum bei $HNO_3 . 7,5 H_2O$, welches 2,709 der vorhin definirten Einheit beträgt. Weiterhin nimmt die Leitungsfähigkeit wieder ab und erreicht den Werth Eins der Normallösung, der die Zusammensetzung $HNO_3 . 53,53 H_2O$ entspricht. Aus diesem Verhalten folgert Bouty eine Veränderlichkeit des elektrolytischen Moleküls in der Lösung, den drei Phasen entsprechend, welche auch in der Polarisation von Platinelektroden durch die Elektrolyse ihren Ausdruck finden.

W. Ostwald[2]) versucht, die von verschiedenen Chemikern und Physikern gegen die besonders von Planck und Arrhenius entwickelte Idee, dafs die Elektrolyte in wässerigen Lösungen in meist ziemlich weitgehendem Mafse in ihre Ionen dissociirt sind[3]), erhobenen Bedenken als scheinbare hinzustellen. Es soll eine Verwechselung zwischen den Verwandtschaften, welche die Ele-

---

[1]) JB. f. 1879, 221 f. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 270. — [3]) JB. f. 1885, 260 f.; f. 1887, 265 f.

mente einer Verbindung zusammenhalten und denen, welche diese Verbindung anderen Stoffen gegenüber bethätigt, vorliegen, welche Verwechselung der Einsicht hinderlich ist, daſs die Elektrolyte, Stoffe, welche meist leicht und schnell reagiren, also schwach zusammengehalten werden, sich leicht in ihre Ionen trennen. — Zur näheren Erläuterung einer Ausführung über den von Arrhenius ausgesprochenen Gedanken, daſs das passive Verhalten der Ionen, welches dem Verhalten der betreffenden Elemente im freien Zustande vollkommen widerspricht, auf die enormen elektrischen Ladungen der Ionen zurückzuführen sei, wird von Ostwald ein physikalischer Versuch ausgeführt. Zwei mit Chlorkaliumlösung gefüllte Gefäſse A und B werden isolirt aufgestellt und durch einen mit derselben Lösung gefüllten Heber verbunden; nähert man A einen negativ geladenen Körper, so wird A durch Influenz positiv, B negativ elektrisch, und bleiben so, wenn man erst den Heber, dann den influencirenden Körper entfernt. Das aber sei nicht anders zu erklären, als durch eine Ansammlung positiv elektrischer Kaliumatome in A und negativ elektrischer Chloratome in B während der Influenzwirkung und durch einen Ueberschuſs unverbundener Kalium- resp. Chloratome in A und B nach der Aufhebung der Influenz. Die dissociirten Ionen sollen erst dann wie freie Elemente wirken, wenn man ihnen die Ladung nimmt, d. h. die Gefäſse entladet. Weiter ist dann zu schlieſsen, daſs schon von vornherein freie Ionen in der Lösung gewesen sein müssen, da die Wanderung der erst abzuscheidenden Ionen eine meſsbare Zeit gebrauchen würde, während die Influenz momentan die Ansammlung bewirkt. Auch der in der galvanischen Combination Zink-Schwefelsäure-Platin an Platin abgeschiedene Wasserstoff muſs vor der Schlieſsung des Stromkreises vorhanden gewesen sein, da mit der Schlieſsung auch momentan die Gasentwickelung erfolgt. Neben den physikalischen Thatsachen werden auch chemische Grundlagen für die Dissociationstheorie angeführt, vor allem Ostwald's eigene Arbeiten, als deren hier in Betracht kommendes Ergebniſs die näherungsweise bestehende Proportionalität zwischen den Affinitätscoëfficienten der Säuren und ihren Leitungsfähigkeiten hingestellt wird. Erstere Gröſsen sieht die

Dissociationstheorie als die Maſszahlen für den Dissociations-
zustand der Säuren an, während andererseits auch die elektro-
lytische Leitungsfähigkeit im Wesentlichen durch die Anzahl de
freien Ionen bestimmt ist. Daſs die Proportionalität zwische
beiden physikalischen Constanten nur angenähert besteht, wi
darauf zurückgeführt, daſs auch die Wanderung der Ionen d
Leitungsfähigkeit beeinfluſst. In Consequenz dieser Auffassung
weise wird als das genaueste Mittel, den *Dissociationszusta*
eines *Elektrolyten* zu bestimmen, die Messung der elektrisch
Leitungsfähigkeit empfohlen. Um das gesammte Verhalten d
Leitungsfähigkeit binärer Elektrolyte auszudrücken, braucht m
nur die Hypothese anzuerkennen, daſs alle Stoffe in verdünnt
Lösungen Gesetzen folgen, die den Gasgesetzen analog sind, wo
van't Hoff[1]) experimentelle Grundlagen gegeben hat. Die Ei
führung dieser Hypothese leitet zu einer Formel für binäre Ele
trolyten: $\frac{m^2}{(1-m)v} = C$, wenn m die auf das Maximum bezoge
Leitungsfähigkeit bedeutet, nämlich den Quotienten aus d
Leitungsfähigkeit bei der Verdünnung v und dem Maximum d
Leitungsfähigkeit; also $m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$. Daſs ein binärer Elektrol
wirklich durch alle Verdünnungen denselben Werth für d
Constante der obigen Formel ergiebt, wird durch einige Beispie
belegt (*Essigsäure*, *Angelicasäure*, *α-Chlorisocrotonsäure*, *α-Ox*
salicylsäure). Es wird indessen schon jetzt angedeutet, da
später hier an dem bis heute bewährten Gesetz Correcturen a
zubringen sein werden, um dem Molekularvolum und der inner
Reibung die erforderliche Rücksicht zu Theil werden zu lass
Es werden am Schluſs der Abhandlung Messungen an Buttersäu
mitgetheilt, welche nach der obigen einfachen Formel kein co
stantes C ergeben, wohl aber, wenn statt v ein corrigirtes V
lumen in Rechnung gezogen und mit den Reibungscoëfficient
multiplicirt wird.

J. H. van't Hoff und L. Th. Reicher[2]) haben die v

---

[1]) JB. f. 1887, 189 f. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 777.

wald (S. 382) aufgestellte Formel $m^2/(1-m)v = C$ an einer e von Säuren geprüft und bestätigt. Dabei wurde für v das nen in Liter, in dem ein Grammmolekül gelöst ist, gesetzt m als der Quotient aus dem beobachteten Leitungsvermögen demjenigen für unendliche Verdünnung berechnet, wobei aus dem maximalen Leitungsvermögen der Natriumsalze, e in verdünnten Lösungen schon nahezu vollkommen disso- sein sollen, bestimmt wurde. In der nachfolgenden Zu- enstellung sind die Beobachtungstemperaturen t, die maxi- Leitungsvermögen μ_∞ und die um 10 vermehrten Loga- en der Constanten C, wie sie sich als Mittel aus den ein- Resultaten ergaben, verzeichnet.

	t	μ_∞	$10 + log\,C$	t	μ_∞	$10 + log\,C$
gsäure	14,1	316	5,250	19,1	335	5,337
ersäure	14,1	305	5,214	19,1	327	5,274
oësäure	—	—	—	19,1	307	5,921
imisäure	14,1	303	5,848	—	—	—
isensäure	14,1	330	6,296	—	—	—
ochloressigsäure . .	14,1	311	7,2	—	—	—

n einer anderen Abhandlung über die *Beziehungen zwischen usammensetzung der Ionen und ihrer Wanderungsgeschwin- t*[1]) bemerkt W. Ostwald zunächst, dafs die Summe dieser windigkeiten nur dann das Gesetz von Kohlrausch erfüllt das Leitungsvermögen der Verbindung ausdrückt, wenn Leitungsvermögen für unendliche Verdünnungen gemeint ährend sonst die Summe der Geschwindigkeiten mit einem issociationsgrad ausdrückenden Factor multiplicirt werden . Würde man also die maximale Leitungsfähigkeit einer und die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs er- n können, so liefse sich die Geschwindigkeit des negativen berechnen, und umgekehrt würde die Kenntniss der Ge- digkeiten zur Berechnung des maximalen Leitungsvermögens n. Nun lassen sich die Wanderungsgeschwindigkeiten ver- ener Elemente aus den Ueberführungszahlen von Hittorf eln, so im Mittel für K = 67,9; Na = 44,5; Cl = 73,5; = 68,1. Weiterhin berechnet sich aus dem Grenzwerth der

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 840.

molekularen Leitungsfähigkeit des Chlorwasserstoffs, 394, durch Subtraction der Wanderungsgeschwindigkeit des Chlors, diejenige des Wasserstoffs zu 320,5. Nach denselben Gesichtspunkten sind die *Wanderungsgeschwindigkeiten* der negativen *Ionen* einer Anzahl einbasischer Säuren aus den beobachteten Leitungsvermögen ihrer Natriumsalze abgeleitet worden. Die nachfolgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die Wanderungsgeschwindigkeiten μ der Anionen und gleichzeitig über die Unterschiede der Leitungsfähigkeiten der Natriumsalze bei 32 und bei 1024 Liter, um zu zeigen, dafs für sämmtliche Salze diese Differenzen nahezu gleich 10 sind.

Anion der	μ	Δ	Anion der	μ	Δ
1. Ameisensäure	55,9	10,3	23. Trichlormilchsäure	33,1	[illegible]
2. Essigsäure	43,1	9,5	24. Brenzschleimsäure	38,2	[illegible]
3. Propionsäure	39,0	10,2	25. Benzoësäure	35,7	[illegible]
4. Buttersäure	35,4	10,0	26. o-Toluylsäure	34,6	[illegible]
5. Isobuttersäure	35,6	10,5	27. m-Toluylsäure	34,7	[illegible]
6. Valeriansäure	33,5	9,8	28. p-Toluylsäure	34,3	[illegible]
7. Capronsäure	32,1	9,6	29. α-Toluylsäure	34,5	[illegible]
8. Acrylsäure	39,5	10,7	30. o-Chlorbenzoësäure	35,5	[illegible]
9. α-Crotonsäure	36,7	9,8	31. m-Brombenzoësäure	35,4	[illegible]
10. β-Crotonsäure	36,9	9,6	32. o-Amidobenzoësäure	35,7	[illegible]
11. Angelicasäure	34,1	9,7	33. m-Amidobenzoësäure	34,6	[illegible]
12. Tiglinsäure	34,3	9,4	34. o-Nitrobenzoësäure	34,5	[illegible]
13. Hydrosorbinsäure	33,5	10,3	35. p-Nitrobenzoësäure	33,8	[illegible]
14. Tetrolsäure	40,4	10,0	36. Anissäure	33,3	[illegible]
15. Monochloressigsäure	42,0	11,2	37. Zimmtsäure	32,0	[illegible]
16. Dichloressigsäure	40,1	9,9	38. Tropasäure	31,8	[illegible]
17. Trichloressigsäure	37,5	9,6	39. Phenylpropiolsäure	32,2	[illegible]
18. α-Chlorisocrotonsäure	36,6	10,8	40. Mandelsäure	33,0	[illegible]
19. β-Chlorcrotonsäure	36,6	10,6	41. Phenylglycolsäure	32,7	[illegible]
20. β-Chlorisocrotonsäure	36,4	10,5	42. Succinursäure	31,3	[illegible]
21. Glycolsäure	42,3	10,7	43. Phtalursäure	29,3	[illegible]
22. Milchsäure	37,6	10,2	44. Phtalamylsäure	29,0	[illegible]

Es ist aus dieser Tabelle ersichtlich, dafs isomere Ionen gleich schnell wandern, so bei 4. und 5.; 9. und 10.; 11. und 12.; 18., 19. und 20.; 26. bis 29.; 32., 33.; 34., 35.; 36., 40. und 41.; 37. und 38.; ferner, dafs mit zunehmender Anzahl der im Ion enthaltenen Atome die Wanderungsgeschwindigkeit abnimmt, wozu die homologen Verbindungen 1. bis 7., 8. bis 13., 21. und 22., 25.

bis 29. den Beleg geben. Die Unterschiede für je ein CH_2 werden um so kleiner, je zusammengesetzter die Ionen sind. Auch hat die Natur der zusammensetzenden Elemente einen Einfluſs auf die Wanderungsgeschwindigkeit, der indessen nur bei den einfacher zusammengesetzten Ionen deutlich ist.

Bezüglich einer Abhandlung von G. Jäger[1]) über die *Berechnung von Molekulargröſsen auf Grund der elektrischen Leitungsfähigkeit* von Salzlösungen vgl. den vorigen JB.[2])

Derselbe[3]) hat in der oben genannten Abhandlung für die molekularen *Leitungsfähigkeiten* L und L_1 zweier von einander verschiedener *Salzlösungen*, den *Moleküldurchmesser* δ des Lösungsmittels und die Molekulardurchmesser der Ionen d, d', d_1, d'_1 die Beziehung aufgestellt:

$$L/L_1 = \left(\frac{1}{(d+\delta)^2} + \frac{1}{(d'+\delta)^2}\right)\left(\frac{1}{(d_1+\delta)^2} + \frac{1}{(d_1'+\delta)^2}\right).$$

Aus dieser Formel lassen sich folgende Consequenzen ziehen: 1) Wenn man δ dadurch variiren läſst, daſs der Reihe nach verschiedene Lösungsmittel angewandt werden, so nähert sich mit wachsendem δ der Quotient L/L_1 der Einheit. 2) das Verhältniſs der molekularen Leitungsfähigkeiten zweier Salzlösungen ist von der Temperatur unabhängig. Combinirt mit der Kohlrausch'schen Beziehung zwischen Leitungsvermögen und Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ergiebt die Formel 3), daſs das Verhältniſs der molekularen Leitungsfähigkeiten der Lösungen zweier Salze, die ein gemeinsames Ion besitzen, um so weniger von Eins verschieden ist, je gröſser die molekularen Leitungsfähigkeiten dieser Salze sind. Zum Beweise für die erste Folgerung wurden Messungen von Chlorkalium- und Chlornatriumlösungen in Alkohol, Glycerin und Zucker mitgetheilt.

P. Walden[4]) hat in einer füheren Untersuchung[5]) nachzuweisen gesucht, daſs die Zunahme der auf äquivalente Mengen bezogenen elektrischen Leitungsfähigkeit von Neutralsalzen in

---

[1]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 614. — [2]) JB. f. 1887, 314. — [3]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 1329. — [4]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 49. — [5]) JB. f. 1887, 312.

wässerigen Lösungen bei Verdünnung von 32 Liter auf 1024
den Werthigkeitscoëfficienten der Säure und Basis sowie
Constanten C, welche für Natron- und Kalisalze im Mitt
beträgt, proportional ist. Diese Beziehung wurde benutz
aus Beobachtungen des Leitungsvermögens bei verschie
Verdünnungen die Gröfse Δ der Zunahme im Leitungsver
zu bestimmen für Salze von Säuren, deren Constitution
Werthigkeit nicht unzweideutig bestimmt sind, um eben a
Werthigkeitscoëfficienten dieser Säuren einen Schlufs zu e
lichen. Die neuerdings vorliegenden *Bestimmungen der*
kulargröfsen von Salzen aus der Leitungsfähigkeit be
zunächst *metaarsenigsaures Natron*, welches sich im Lei
vermögen wie ein Natronsalz zweibasischer Säuren verhält, s
die Metaarsenigsäure als ein Doppelmolekül betrachtet w
mufs. Ferner soll orthoarsenigsaures Natron darthun, da
bisher als Salze der dreibasischen *Orthoarsenigsäure* betrac
Verbindungen vielmehr basische Salze des Dihydrats, HO–
AsO–OH, sind, wonach die Orthoarsenigsäure eine An
bildet zur Orthoborsäure und zur Schwefelwasserstoffsäu
Beim Erhitzen des Monokaliumarseniats resultirt das K
der *Metaarsensäure*. Aus der Unveränderlichkeit von Δ
beide Salze wird geschlossen, dafs das Metaarseniat unter
nahme von Wasser sich glatt in das entsprechende *Ort*
umgewandelt hat: $KAsO_3 + H_2O = KH_2AsO_4$, wie auc
Pyroarseniat des Natriums beim Lösen in Wasser sich vollst
unter Aufnahme von H_2O in Dinatriumarseniat zurückverwand
Die Leitungsvermögen der freien *Arsensäure* und der *Pho*
säure gehen einander vollkommen parallel bei allen Verdünn
graden; auch bei den Salzen beider Säuren bestehen weitge
Analogien; als Erklärung hierfür wird angegeben, dafs s
die Phosphor- als die Arsensäure eine dreiatomige zweiba
Säure sei, der Mekonsäure vergleichbar. Die drei ersetz
Wasserstoffatome seien nicht gleichwerthig, indem sie sämn
eine verschiedene Stellung zum Phosphor- resp. Arsenatom
nehmen. — Von weiteren Schlufsfolgerungen ist zunächst
führen, dafs die *Fluorwasserstoffsäure* nicht, wie vielfach

genommen wurde, eine zweibasische Säure, sondern eine einbasische, HFl, ist; dafs auch die *Jodsäure* nicht als zweibasische Säure anzusehen, sondern wie Chlorsäure und Bromsäure einbasisch ist; ferner, dafs sich die *Perjodsäure* als vierbasisch und zehnatomig darstellt. *Chromsäure* erweist sich als zweibasisch; ihre Salze sind unbeständiger als die isomorphen Sulfate, leiten aber besser; saure Salze von der Form $RHCrO_4$ existiren nicht. Endlich soll sich die Dibasicität der *Platincyanwasserstoffsäure* wie der *Platinchlorwasserstoffsäure* als zweifellos ergeben, während *Chromcyanwasserstoffsäure* analog der *Ferricyanwasserstoffsäure* eine dreibasische Säure ist.

Negreano[1]) benutzt die Veränderung, welche die elektrische Leitungsfähigkeit einer Mischung aus äquivalenten Mengen von Alkohol und Essigsäure erfährt, zur *Messung der Geschwindigkeit der Esterbildung.* Sei α der umgesetzte Bruchtheil, R_α und R der Widerstand, welchen die Flüssigkeitsmischung zeigt, resp. ursprünglich besafs, k eine Constante, so soll $\alpha = k\frac{R_\alpha - R}{R}$ sein. Mittelst der Schlufsfolgerungen, welche sich so aus der Leitungsfähigkeit ziehen lassen, werden die bekannten Erfahrungen über die Esterbildung bestätigt.

E. Bouty und L. Poincaré[2]) haben die elektrometrische Methode zur Bestimmung *elektrolytischer Widerstände* auf geschmolzene *Salze* anwendbar gemacht, indem Sie folgende Einrichtungen trafen. Die sehr kurze, dicke, mit Asbest umwickelte Röhre, welche das Salz enthält, hat die Form der gewöhnlichen, sich nach beiden Seiten erweiternden Widerstandsgefäfse. Die Zuleitung der Elektricität erfolgt durch Asbestdochte, welche einerseits in das geschmolzene Salz, andererseits in ein Gefäfs mit der Lösung des Salzes tauchen und mit dieser Lösung getränkt sind. Die Widerstandsröhre wird in einem Luftbade erhitzt. Die Zuleitung zu den Flüssigkeitsgefäfsen wird durch platinirte Platinelektroden vermittelt. — Um constante Verhältnisse zu erzielen, werden grofse Widerstände und grofse

---

[1]) Compt. rend. 106, 1665; 107, 173. — [2]) Daselbst 107, 88, 332.

elektromotorische Kräfte benutzt. — Die nach dieser Methode durch Vergleichung mit einer Normallösung von Chlorkalium gemessenen specifischen Leitungsfähigkeiten von geschmolzenem salpetersaurem Kali und Natron lassen sich zwischen $t = 330$ und 550^{0} durch die Formeln:

$$C_{KNO_3} = 0{,}7241\ [1 + 0{,}005\ (1-350)]$$
$$C_{NaNO_3} = 1{,}302\ [1 + 0{,}00497\ (1-350)]$$

darstellen; beide Salze haben demnach gleichen Temperaturcoëfficienten. Gemische dieser Salze bestätigten die Annahme einer mittleren Leitungsfähigkeit, welche Annahme zu der Formel

$$c = (0{,}7241\ p + 1{,}302\ q)/(p + q)[1 + 0{,}005\ (t-350)]$$

führt, wenn p und q die Gewichtsmengen der gemischten Salze sind.

W. Hampe[1]) theilt zahlreiche Versuche über die *elektrolytische Leitungsfähigkeit der Haloïdverbindungen* mit. Die untersuchten Substanzen waren chemisch rein und wasserfrei; meist wurden sie nur in geschmolzenem Zustande auf Stromleitung geprüft, zuweilen aber daneben Lösungen in wasserfreiem Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff angewendet. Die geschmolzenen Haloïdsalze von Li, Na, K, Rb, Cs charakterisiren sich als gute Leiter, ebenso $CuCl_2$, dessen alkoholische Lösung ebenfalls leitet. Die Lösung von $AuCl_3$ in Schwefelkohlenstoff leitet nicht; dagegen wird die ätherische Lösung durch Zersetzung des Chlorids, die wässerige durch Abscheidung von Salzsäure leitend. $BeCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $CaBr_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ leiten geschmolzen. $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnJ_2 leiten geschmolzen, ebenso in Alkohol und Aether. Geschmolzen und in alkoholischer Lösung leiten auch die Haloïde von Cd. $HgCl_2$ ist geschmolzen ein sehr schlechter Leiter, $HgBr_2$ und HgJ_2 aber leiten, diese ohne sichtbare Elektrolyse. $HgCl_2$ in Aether isolirt, Hg_2Cl_2 in zugeschmolzenen Glasröhren leitet im halbgeschmolzenen Zustande. BCl_3, $AlCl_3$, $AlBr_3$ leiten nicht. Y_2Cl_6 leitet nicht, La_2Cl_6 leitet geschmolzen, $GaCl_2$ desgleichen, $GaCl_3$ auch, aber schlechter. Jn Cl_3 und TlCl leiten schwach.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 161; Ann. Phys. Beibl. **12**, 258.

l_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$, $TiBr_4$, $ZrCl_4$ leiten nicht, C_2Cl_6 geschmolzen, et, $ThCl_4$ geschmolzen, leitet ebenfalls, aber schlecht. $SnCl_4$ et nicht, $ZnCl_2$ geschmolzen sehr gut; $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2 n geschmolzen und pulverförmig. VCl_4 isolirt, VCl_3 leitet Vasser gelöst, schwach in Alkohol; $VOCl_3$ isolirt. $NbCl_5$ rt geschmolzen, Di_2Cl_6 geschmolzen leitet sehr gut, $TaCl_5$ t; PCl_3, PCl_5, $POCl_3$, PBr_3, PBr_5, PJ_3, PJ_2, $AsCl_3$ isoliren; l_3 leitet geschmolzen schwach; $SbCl_5$, SbJ_5 isoliren; $SbBr_3$ $_3$ leiten schwach. $BiCl_3$ und $BiCl_2$, $BiBr_3$ und $BiBr_2$ leiten ımolzen gut, Cr_2Cl_6 leitet nicht, $CrCl_2$ leitet und scheidet m ab. $MoCl_5$ isolirt; in wässeriger Lösung ist es wohl zer-. $MoCl_2$ in Aether leitet nicht, wohl aber in Alkohol. $_2Cl_2$ in Aether leitet nicht; in Alkohol ist die Lösung sauer giebt am negativen Pol blaues Oxyd. $MoOCl_4$ leitet nicht; O_3Cl_6 in Aether wird secundär zerlegt. WCl_6, WCl_5, WCl_4, Cl_4 leiten nicht; UCl_4 und UO_2Cl_2 leiten geschmolzen; J_2O_5 Alkohol leitet, wahrscheinlich durch secundäre Processe. , S_2Cl_2 leiten nicht, Se_2Cl_2 etwas, $SeCl_4$ in Aether nicht. l_2, $TeCl_4$, TeJ_2 leiten. HCl, HBr, HJ leiten bekanntlich t. $MnCl_2$ und $FeCl_2$ leiten, Fe_2Cl_6 und Al_2Cl_6 nicht. l_2 und $NiCl_2$ geschmolzen leiten, $CsCl_4$ leitet nicht, $GeCl_4$ sowenig.

M. Bellati und S. Lussana[1]) berichten über einige elek-he Versuche, die *Selenüre des Kupfers und Silbers* betreffend. Selenüre Cu_2Se und Ag_2Se wurden in Stangen gegossen und eren Enden Platindrähte eingeschmolzen. Ein durchgeleiteter m brachte nicht, wie z. B. beim Schwefelkupfer, eine Zer-ıng hervor und es trat keine Widerstandsänderung ein, wenn Selenstange mit durch ammoniakalische Kupfervitriollösung ıngenem Licht bestrahlt wurde. Der Widerstand von Kupfer-ıür steigt bei der Erwärmung bis zu einer Temperatur von ı 98,8°, fällt wieder bis zu einem relativen Minimum bei 3° und steigt darauf wieder bis zu 171°. Beim Erkalten len nicht genau die früheren Werthe erreicht, wohl aber

[1]) Ann. Phys. Beibl. 12, 268.

annähernd bei erneutem Erwärmen. Selensilber zeigt bis 100° steigenden Widerstand; derselbe bleibt constant bis 120°, erhält an dieser Stelle eine plötzliche Zunahme und steigt weiterhin bis 200,4°. Aehnliche Verhältnisse zeigen sich im thermoëlektrischen Verhalten der Thermoëlemente aus den Selenmetallen und Neusilber. Der Thermostrom in Elementen mit Blei geht von Selensilber zum Blei durch die erwärmte Löthstelle und vom Blei zum Selenkupfer.

S. Arrhenius [1]) theilt einige Versuche über die *Einwirkung des Lichtes auf das elektrische Leitungsvermögen der Haloïdsalze des Silbers* mit. Eine mit zwei Silberdrähten umwickelte Glasplatte wurde mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber oder Bromsilber bestrichen und diese so lange erwärmt, bis sie zu einer dünnen Haut eingetrocknet war. Die Platte wurde mit einem undurchsichtigen Schirm mit verticalem Spalt bedeckt und auf diese wirkte ein lichtstarkes Sonnenspectrum, während die Silberdrähte mit einem Spiegelgalvanometer und mit einer Batterie von 40 Clark'schen Elementen verbunden wurde. Der Ausschlag des Galvanometers wurde durch die Beleuchtung vergröſsert. Arrhenius zeichnete für die verschiedenen Theile des Spectrums die durch die Lichtwirkung hervorgebrachten Ausschläge auf und erhielt so Curven, welche ähnliche Verhältnisse zeigen, wie diejenigen von Eder [2]) für die photochemischen Wirkungen. — Auf die an diese Versuche geknüpften theoretischen Andeutungen können wir nicht näher eingehen.

Nach T. P. Bruce Warren [3]) zeigt *Erdnuſsöl (Arachisöl)* ein erhebliches Leitungsvermögen bei der Erwärmung. In einem Reagirglase zwischen zwei Silberelektroden wirkt schon die Erwärmung mit den Fingern oder die Bestrahlung mit einem Nachtlicht aus 60 cm Entfernung auf das Leitungsvermögen des Oeles ein.

E. Duter [4]) beobachtete, daſs der Strom einer 100 paarigen Volta'schen Säule oder einer Batterie von neun Leydener

---

[1]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **96**, 831. — [2]) JB. f. 1885, 349. — [3]) Chem. News **58**, 259. — [4]) Compt. rend. **106**, 836.

Flaschen durch *Schwefel geleitet* werden konnte, der aus sehr reinen Schwefelkrystallen zwischen Elektroden aus Platin oder Gold in einer Glasröhre geschmolzen worden war. Die Elektroden polarisirten sich dabei.

Die Untersuchung von E. Warburg und F. Tegetmeyer[1]) über die *elektrolytische Leitung des Bergkrystalles* betrifft die von Ihnen nachgewiesene Erscheinung, dafs eine senkrecht zur Hauptaxe geschnittene Platte aus Bergkrystall unter längerer Einwirkung einer nach der Hauptaxe gerichteten grofsen elektromotorischen Kraft bei etwa 230° eine permanente Veränderung erleidet, bei welcher sie das elektrische Leitungsvermögen zum gröfsten Theil einbüfst[2]). Ein Zusammenhang dieser Erscheinung mit optischen oder pyroëlektrischen Veränderungen des Quarzes konnte nicht nachgewiesen werden. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich vornehmlich mit den Ursachen, welche die auffällige Polarisation und den Verlust des Leitungsvermögens bedingen, und sie gelangt zu dem Resultat, dafs der Bergkrystall in der Richtung seiner Hauptaxe bei höherer Temperatur *elektrolytisch* leitet, ungefähr so gut wie gewöhnliche Gläser. Hieraus ergiebt sich die Nothwendigkeit der Annahme, dafs der Bergkrystall Natrium oder ein durch Natrium ersetzbares Metall enthalte, welche Annahme darin ihre Stütze findet, dafs bei der Elektrolyse einer senkrecht zur Axe geschnittenen Platte, der die Elektricität durch eine Anode von Natriumamalgam zugeführt wird, Natrium nach Mafsgabe des Faraday'schen Gesetzes durch die Platte hindurchwandert, während ihr Gewicht ungeändert bleibt. Es wird weiter die Meinung vertreten, dafs Natronsilicat im Bergkrystall ähnlich verbreitet sei, wie ein Salz in seinem Lösungsmittel; jedoch wurde durch chemische Analyse höchstens $^1/_{2300}$ des Krystallgewichtes an Natriumsilicat gefunden. — Gegenüber elektromotorischen Kräften, welche in Richtungen senkrecht zur Hauptaxe wirken, verhält sich *Quarz* als ein ausgezeichneter Isolator, auch bei höheren Temperaturen. Das verschiedene Verhalten in den beiden zu einander senkrechten Richtungen wird

---

[1]) Ann. Phys. [2] 35, 455. — [2]) JB. f. 1887, 275.

im Anschlufs an die Clausius'sche Theorie der Elektrolyse zu erklären versucht, indem angenommen wird, dafs in dem von keinem Strom durchflossenen Krystall ein Austausch der Ionen von Molekül zu Molekül nur in der Richtung der krystallographischen Hauptaxe stattfindet.

H. v. Helmholtz[1]) macht in einem Nachtrag zu Seiner, in den Annalen der Physik wieder abgedruckten Abhandlung über die *Elektrolyse des Wassers*[2]) darauf aufmerksam, dafs die durch Seine Untersuchung nachgewiesene Erhöhung der elektromotorischen Gegenkraft von Zellen, in denen die Entwickelung der Gasbläschen erschwert ist, die altbekannte und auffallende Thatsache des Unterschiedes zwischen der elektromotorischen Kraft des Zinkplatin- und des Zinkkupferpaares in verdünnter Schwefelsäure zu erklären geeignet ist. Nimmt man an, dafs sich Wasserstoffblasen leichter an Platin als an positiveren Metallen entwickeln, so mufs das Zinkplatinpaar die höhere Gegenkraft zeigen, da nach der thermochemischen Theorie die Neuausscheidung von Wasserstoff in die stark mit Wasserstoff beladene Flüssigkeit an der Kupferelektrode mehr chemische Arbeit erfordert, als diejenige in der weniger Gas enthaltenden Flüssigkeit an Platin.

C. H. Draper[3]) fafst die Ergebnisse einer Studie über die *Polarisation von Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure* dahin zusammen, dafs die elektromotorische Kraft der Polarisation von der Stromstärke abhängt, so lange diese unter einem gewissen Werthe bleibt und mit derselben, jedoch langsamer als sie, wächst, dafs ferner ein Maximum der Polarisation erreicht wird, jenseits welchem die Steigerung der Stromstärke keine Erhöhung der Polarisation zur Folge hat. Die elektromotorische Kraft der Polarisation wurde durch die Temperatur beeinflufst und wächst um etwa 1 Proc., wenn die Temperatur um 4° steigt.

C. Fromme[4]) studirte die Frage, in welcher Weise das

---

1) Ann. Phys. [2] 35, 737. — 2) JB. f. 1887, 318. — 3) Phil. Mag. [5] 25, 487. — 4) Ann. Phys. [2] 33, 80.

Maximum der *galvanischen Polarisation von Platinelektroden in Schwefelsäure* von der Gröſse der Elektroden und von der Concentration der Säure abhängig ist, wozu besonders der Umstand aufforderte, daſs Buff mit dünnen Drähten 3,31 Dan. als Maximum der Polarisation erhielt, während bei den meisten Untersuchungen mit Blechen nur 1,97 bis 2,56 Dan. erhalten wurden. Wir müssen uns auf die Wiedergabe der wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung beschränken. 1. Die Abhängigkeit der Polarisation von dem Procentgehalt der Schwefelsäure ist bei sehr kleinen Concentrationen sehr verwickelt; bei gröſseren Concentrationen nimmt die Polarisation zu, wenn die Concentration wächst; eine Ausnahme findet bei kleiner Anode statt. 2. Das zur Verdünnung benutzte, destillirte Wasser hat nur bei den kleinsten Concentrationen Einfluſs auf die Höhe der Polarisation. 3. Das Gesetz, nach welchem sich die Polarisation mit der Concentration ändert, ist wesentlich auch durch die Gröſse der Elektroden bestimmt und gestaltet sich am wenigsten einfach, wenn die Anode klein ist. 4. Die Gröſse der Elektroden bestimmt ganz wesentlich auch die Höhe der Polarisation, deren äuſserste Grenze bei Concentrationen zwischen 0,18 und ... Proc. sind:

Bei groſser Kathode	und	groſser Anode	1,94	und	2,43	Dan.
„ kleiner „	„	„ „	1,45	„	2,98	„
„ „ „	„	kleiner „	1,90	„	4,18	„
„ groſser „	„	„ „	1,89	„	4,31	„

Der Widerstand eines durch einen starken constanten Strom polarisirten Voltameters nimmt mit wachsender Concentration der Säure ab, erreicht ein Minimum bei etwa derselben Concentration, bei welcher die Beobachtung mit Wechselströmen den kleinsten Werth ergeben hat, und nimmt darauf wieder zu. Bei kleiner Anode aber nimmt der Widerstand dann noch weiter ab. Auch im Uebrigen bedingen die durch den Strom an den Elektroden hervorgerufenen Concentrationsänderungen und sonstigen secundären Vorgänge Abweichungen von dem Widerstandsgesetz der Schwefelsäure.

F. Streintz[1]) hat im Anschlufs an frühere Untersuchungen über die *galvanische Polarisation*[2]) die H- und O-Polarisation eines Schwefelsäurevoltameters mit Elektroden von *Quecksilber*, *Gold*, *Palladium* und *Platin* studirt. Die Resultate lassen keinen nutzbringenden Auszug zu.

Derselbe[3]) sucht in einer Arbeit über die *elektromotorische Gegenkraft des Aluminiumvoltameters* die Thatsache, dafs die *Polarisation* einer Aluminiumanode ziemlich proportional mit der elektromotorischen Kraft der polarisirenden Kette bis zu Werthe von 17 Volts und wahrscheinlich noch weiter ansteigt, durch eine condensatorische Wirkung zu erklären. Das an der Anode gebildete Aluminiumsuboxyd soll dabei die Rolle des Diëlektricum vertreten, während die Condensatorplatten aus der metallische Anode und der durch die andere Elektrode zur Erde abgeleiteten Flüssigkeitschicht bestehen. Es dürfte indessen die Möglichkeit einer anderen Erklärung, welche durch die vorstehen besprochene v. Helmholtz'sche Arbeit nahe gelegt wird, nicht aufser Acht gelassen werden.

W. Ramsay[4]) beschreibt einige Versuche mit Grove's *Gasbatterie*.

Von W. Peddie[5]) liegen Untersuchungen über den *Uebergangswiderstand* an der Oberfläche von *Platinelektroden* und die Wirkung condensirter Gasschichten vor.

F. Richarz[6]) wendete sich in zwei Mittheilungen über die *elektrolytische Entstehung von Ueberschwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd an der Anode* gegen die Polemik M. Traube's[7]).

Negreneuf[8]) studirte die *Elektrolyse* sauren *Wassers* zwischen einer Elektrode von Platin und einer von Aluminium durch Inductionsströme.

G. Maneuvrier und Chappuis[9]) theilen einige Versuche über die *Elektrolyse mittelst alternirender Ströme* mit, welche sich

---

[1]) Ann. Phys. [2] 33, 465; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 686; 96, 8.. — [2]) JB. f. 1887, 315. — [3]) Ann. Phys. [2] 35, 751. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 12, 212. — [5]) Daselbst, S. 381. — [6]) Ber. 1888, 1669, 1682. — [7]) JB. f. 1887, 318, 319. — [8]) Ann. Phys. Beibl. 12, 694. — [9]) Compt. rend. 106, 1719; 107, 31, 92.

auf die Zersetzung von angesäuertem Wasser, den Niederschlag von Kupfer aus Kupfersulfatlösung und auf die schon mehrfach beobachtete Erscheinung, dafs zuweilen an den Elektroden eines Schwefelsäurevoltameters Explosionen des elektrolytisch entwickelten Knallgases eintreten, beziehen. Bezüglich des letzteren Gegenstandes erhebt E. Drechsel[1]) Prioritätsansprüche[2]).

Wohlwill[3]) bespricht einige *secundäre Wirkungen bei der Elektrolyse* von *Kupfersalz*lösungen, aus welchen zuweilen Kupfersilber an der Anode ausgeschieden wird.

Nach A. Soret[4]) enthält *elektrolytisch dargestelltes Kupfer* stets eine gewisse Gasmenge als Occlusion, zum weitaus gröfsten Theile *Wasserstoff* mit geringen Mengen von Kohlensäure und einer Spur Kohlenoxyd gemischt. Die Menge des occludirten Gases richtet sich nach der Temperatur und dem Säuregehalt der Kupfervitriollösung, womit auch die Plasticität des Kupfers zusammenhängt.

S. Pagliani[5]) studirte die Verhältnisse, unter denen sich bei der *Elektrolyse von Kupfervitriol, Zinkvitriol und Eisenvitriol* zwischen Elektroden von dem betreffenden Metall an der Anode Krystalle des Salzes bilden.

W. W. H. Gee und H. Holden[6]) theilen eine Reihe von Beobachtungen über *Elektrolysen* mit, zunächst über Dichtigkeitsänderungen der Flüssigkeit in der Nähe der Elektroden, welche zu Strömungen in der Flüssigkeit Veranlassung geben, sodann über Erscheinungen der unipolaren oder irreciproken Leitung.

G. Berson und A. Destrem[7]) beschreiben einige die *Elektrolyse von Kalilösungen* zwischen Elektroden aus Platin und Kupfer begleitende Erscheinungen. Die Beobachtungen betreffen das Volumen des abgeschiedenen Sauerstoffs, die Oxydation der Kupferelektroden u. s. w.

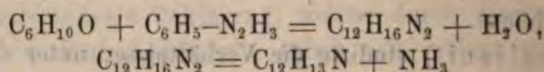
G. Gore[8]) hat eine Reihe von *alkoholischen und ätherischen*

---

1) J. pr. Chem. [2] 38, 75. — 2) JB. f. 1879, 141; f. 1882, 161. — 3) Ann. Phys. Beibl. 12, 871. — 4) Compt. rend. 107, 733. — 5) Ann. Phys. Beibl. 12, 211; Chem. Centr. 1888, 437 (Ausz.). — 6) Phil. Mag. [5] 25, 276; 26, 126; Chem. News 57, 229. — 7) Compt. rend. 106, 1794. — 8) Ann. Phys. Beibl. 12, 381.

Lösungen metallischer Salze elektrolysirt und giebt an, dafs dieselben sich viel weniger als die wässerigen Lösungen zum Ausfällen der Metalle eignen. Am besten liefs sich die alkoholische Lösung von Chlorkobalt verwenden.

E. Drechsel hat früher die bei der *Elektrolyse des Phenols* mit Wechselströmen entstehenden Substanzen untersucht, soweit sie durch Destillation aus der Flüssigkeit zu erhalten waren [1]). Nunmehr hat Er auch das abdestillirte Phenol zur Untersuchung gezogen [2]) und daraus eine Verbindung, $C_{12}H_{13}N$, erhalten, welche mit dem *Hydrocarbazol* von Gräbe und Glaser [3]) isomer, aber nicht identisch sein soll. Er glaubt, dafs diese Verbindung sich aus einer anderen, welche nicht rein zu gewinnen war, nämlich einer Verbindung von ketonartigem Charakter, $C_6H_{10}O$, durch die Einwirkung mit Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung nach den Gleichungen



$$C_6H_{10}O + C_6H_5{-}N_2H_3 = C_{12}H_{16}N_2 + H_2O,$$
$$C_{12}H_{16}N_2 = C_{12}H_{13}N + NH_3$$

gebildet habe. Für die mit Mesityloxyd isomere Verbindung $C_6H_{10}O$ wird der Name *Hydrophenoketon*, für $C_{12}H_{13}N$ der Name *Hydrophenanilid* vorgeschlagen. — Die weiteren Beobachtungen über die Entstehung der *fetten Säuren* bei der Elektrolyse des Phenols lassen keinen kurzen Auszug zu.

H. N. Warren [4]) bedient sich einer einfachen Einrichtung, um auf elektrolytischem Wege dargestellte Gase zu verflüssigen. In dem einen Schenkel einer rechtwinkelig gebogenen, beiderseits geschlossenen Verbrennungsröhre von starkem Glase sind zwei kleine Platinplatten eingeschmolzen, zwischen welchen die in der Röhre eingeschlossene Flüssigkeit elektrolysirt wird. Der andere Schenkel der Röhre wird so stark abgekühlt, dafs die *Verflüssigung der elektrolytisch abgeschiedenen Gase* in demselben stattfindet. — Wurde in dem gekühlten Schenkel noch eine kleine platinirte Platinplatte angebracht und verdünnte Schwefelsäure elektrolysirt, so traten von Zeit zu Zeit Explosionen des gebildeten

[1]) JB. f. 1884, 270. — [2]) J. pr. Chem. [2] 38, 65. — [3]) JB. f. 1872, 662. — [4]) Chem. News 58, 127.

nallgases ein. Das hierbei entstehende Wasser roch nach Ozon nd enthielt viel Wasserstoffsuperoxyd, welches bei Einführung on Wasser mit etwas Chromsäure und Aether sich durch eine laue Färbung verrieth.

St. Cook[1]) berichtet über einige Beobachtungen, *die Wirkung von elektrischen Funken auf Mischungen von Stickoxyd mit brennbaren Gasen.* Ein Gemenge von gleichen Volumina Stickoxyd und *Wasserstoff* oder von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Wasserstoff wird durch genügend starke und lange Funken zur Explosion gebracht. Dagegen explodirt ein Gemenge von mehr als 10 Vol. Wasserstoff auf 6 Vol. Stickoxyd nicht mehr. Das Gebiet der Explosion hängt von der Weite der Eudiometerröhren ab, und die Zusammensetzung der Gase nach der Explosion variirt mit den Versuchsbedingungen. — *Schwefelwasserstoff* mit Stickoxyd explodirt leicht. — Aus Gemengen von *Kohlenoxyd* und Stickoxyd bildet sich Stickstoff und Kohlensäure.

J. H. Gladstone[2]) beobachtete, dafs aus einer Mischung von *Weinsäure* und *Salpeter* schneller Krystalle von Weinstein ausgeschieden wurden, wenn ein elektrischer Strom durch die Mischung geleitet wurde, als beim ruhigen Stehenlassen. Aehnliche *Einwirkungen des Stromes auf die Bildung chemischer Verbindungen* wurde bei Mischungen von oxalsaurem Kalium oder Ammon mit schwefelsaurer Magnesia und anderen constatirt.

Von C. A. Mebius[3]) liegen neue Untersuchungen über *Disjunctionsströme*[4]) vor, durch welche Er die von Edlund[5]) aufgestellte und von Ihm vertretene Annahme einer elektromotorischen Gegenkraft im Lichtbogen, im elektrischen Funken u. s. w. gegen die Angriffe, welche diese Theorie von verschiedenen Seiten erfahren hat, zu vertheidigen sucht.

Die Abhandlung von E. Lecher[6]) über *elektromotorische Gegenkräfte in galvanischen Lichterscheinungen* wendet sich polemisch gegen die Auffassung Edlund's[5]). Es werden viele Versuche

---

[1]) Chem. News 58, 130. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 12, 128. — [3]) Daselbst, S. 717. — [4]) JB. f. 1884, 255. — [5]) JB. f. 1884, 254; f. 1885, 295. — [6]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 992; Ann. Phys. [2] 33, 609.

mitgetheilt, als deren positive Ergebnisse die Sätze aufgest werden, dafs für den elektrischen Funken die von Edlund hauptete und nur scheinbar nachgewiesene elektromotoris Gegenkraft sehr unwahrscheinlich und für den galvanischen Lic bogen direct ebenfalls nicht nachgewiesen ist, dafs die Potenti differenz der Elektroden mit ihrer Temperatur zusammenhän und dafs bei negativen Elektroden aus Eisen oder Platin d Entladung discontinuirlich wird.

J. Borgmann hat die im vorigen Jahresberichte besproch nen Versuche[1]) über die *Fortpflanzung des elektrischen Strom durch die Luft* fortgesetzt[2]). Die neuen Details der Untersuchu sind für unsere Berichterstattung nicht geeignet.

A. Foeppl[3]) sucht in einer Abhandlung über die *Leitung fähigkeit des Vacuums* im Hinblick auf die entgegengesetzte Au fassung Edlund's[4]) und Goldstein's[5]) nachzuweisen, dafs d elektrische Widerstand der Luft im sehr verdünnten Zustand aufserordentlich grofs sei. Seine Versuche waren in folgend Weise angeordnet: Zwei aus Glasröhren verfertigte Spirale waren mit einander durch zwei gerade Glasröhren luftdicht ve bunden, und die in diesem Röhrensystem eingeschlossene Lu konnte mit einer Quecksilberpumpe verdünnt werden. Ueber di eine Spirale wurde eine andere Spirale aus Kupferdraht m vielen Windungen geschoben, durch diese ein galvanischer Stro periodisch geschickt, und über die zweite Glasspirale ein Magne spiegel an einem Coconfaden aufgehängt. Es wurde erwarte dafs das Oeffnen und Schliefsen des Stromes der Kupferspiral in der ersten Vacuumspirale eine Inductionswirkung ausübe und der Inductionsstrom in der zweiten Vacuumspirale mi Hülfe des Magnetspiegels zu beobachten sein werde. Aus den Fehlschlagen der Versuche aber schlofs Foeppl, dafs der Wider stand des Vacuums sehr grofs sei.

E. Edlund[6]) setzt dieser Schlufsfolgerung mit Recht ent gegen, dafs sie ohne alle theoretische und experimentelle Beweis

1) JB. f. 1887, 273. — 2) Ann. Phys. Beibl. 12, 393. — 3) Ann. Phys. [33, 492. — 4) JB. f. 1884, 254; f. 1885, 295. — 5) JB. f. 1885, 256. — 6) Ann. Phys. [2] 34, 786.

[au]f einer Annahme beruhe, welche den Gasen dieselbe Inductions[co]nstante beilege, wie den festen und flüssigen Körpern. Edlund [fo]lgert aus den Foeppl'schen Versuchen, dafs die Inductions[co]nstante für die *Gase* viel kleiner ist, als für die übrigen Körper.

S. Arrhenius[1]) theilt in Verfolgung früherer Unter[su]chungen[2]) über das *Leitungsvermögen beleuchteter verdünnter* [L]*uft* neue Versuche mit, welche darthun sollen, dafs die Luft [du]rch Bestrahlung mit geeignetem Licht elektrolytisch leitend [w]ird. Er betrachtet es dabei als Kriterium für elektrolytische [L]eitung, im Gegensatz zur metallischen, dafs zwei verschiedene [M]etalle, welche in einen Elektrolyten eingeführt und aufserhalb [de]sselben metallisch verbunden werden, einen Strom geben und [fi]ndet die Stütze Seiner Auffassung in der Beobachtung, dafs [zw]ei verschiedene Drähte, die in die durch geeignete Mittel [le]itend gemachte verdünnte Luft gebracht wurden, wirklich eine [P]otentialdifferenz von erheblicher Gröfse zeigten.

K. Wesendonck[3]) hat die Experimente über die *Leitungs*[*f*]*ähigkeit stark evacuirter Räume*, welche Krajewitsch gegen die [A]nsicht von Edlund, dafs der Widerstand des Vacuums vom [A]bstand der Elektroden unabhängig sei, geltend machte[4]), unter [g]eänderten Versuchsbedingungen wiederholt, ohne eine Entschei[d]ung der streitigen Frage zu erreichen.

E. Wiedemann und H. Ebert[5]) haben die Versuche von H. Hertz[6]) über den *Einflufs des Lichtes auf die elektrischen Entladungen* mit dem besten Erfolge wiederholt und erweitert. Sie bedienten sich statt einer erregenden „activen“ Funkenstrecke des elektrischen Bogenlichtes und ersetzten die „passive“ Funkenstrecke des Inductoriums durch eine von den Polen einer Holtz'schen Elektrisirmaschine abgezweigte, während die Zuleitungen zu derselben weitergeführt wurden zu den Kugeln eines Funkenmikrometers. Diese wurden soweit aus einander gezogen, dafs die Entladung eben noch zwischen ihnen überging. Dann fand der Ausgleich der Elektricität sofort an der passiven

---

[1]) Ann. Phys. [2] 33, 638. — [2]) JB. f. 1887, 328. — [3]) Ann. Phys. [2] 35, 450. — [4]) JB. f. 1884, 255. — [5]) Ann. Phys. [2] 33, 241. — [6]) JB. f. 1887, 325.

Funkenstrecke statt, wenn ein Strahl der elektrischen Lampe darauf geworfen wurde. — Bei weiteren Versuchen wurde eine Geiſsler'sche Röhre in den Stromkreis eingeschaltet und deren Entladungen mit Hülfe eines rotirenden Spiegels beobachtet, während durch eine abwechselnd sich vorschiebende und zurückziehende Schirmvorrichtung die Beleuchtung der Funkenstrecke abgeschlossen oder zugelassen werden konnte. Es zeigte sich, daſs nicht nur die in der Zeiteinheit stattfindende Zahl der Einzelentladungen, sondern überhaupt der ganze Charakter derselben von der Beleuchtung stark beeinfluſst wurde. Bei der Beleuchtung war die Entwickelung des Anoden- und Kathodenlichtes in der Röhre durchaus regelmäſsig, d. h. genau so, wie bei einer Zuleitung ohne Funkenstrecke. Das Beleuchten und Nichtbeleuchten wirkte gerade so, wie das Aus- und Einschalten einer Funkenstrecke. — Wurde statt der Geiſsler'schen Röhre ein passendes Telephon in den Stromkreis eingeschaltet (die Pole waren zur Erde abgeleitet), so gab dieses bei Beleuchtung einen gut bestimmbaren reinen Ton, während bei Abhaltung des Lichtes mehr ein Geräusch gehört wurde. — Ferner wurden Versuche unternommen, bei denen das Licht von der einen Platinkugel der Funkenstrecke abgehalten wurde; die Lichtwirkung auf die Geiſsler'sche Röhre zeigte sich nur, wenn die negative Elektricität an der beleuchteten Kugel eintrat. Auch das Telephon zeigte, daſs die Beleuchtung der positiven Elektrode keinen Einfluſs auf die Entladung hat. — Die Lichtwirkung auf die Geiſsler'sche Röhre ist vom Druck der Luft abhängig und bei einem Druck von 30 bis 40 cm Quecksilber am stärksten. Sie tritt auch bei Wasserstoff- und Kohlenstoffröhren ein. — Wiedemann sieht in dem Umstande, daſs es nur die negative Elektricität ist, welche eine Beeinflussung durch das Licht erkennen läſst, eine Bestätigung Seiner Auffassung, daſs den Kathodenstrahlen Undulationsbewegungen des Lichtäthers zu Grunde liegen von einer Schwingungsdauer, welchen dieselbe Gröſsenordnung zukommt, wie den Lichtschwingungen [1]).

[1]) JB. f. 1883, 195.

Eine zweite umfangreiche Abhandlung von E. Wiedemann und H. Ebert[1]) über *elektrische Entladungen in Gasen und Flammen* giebt eine Weiterführung der oben besprochenen Beobachtungen, welche vor Allem klarstellen sollte, ob man es bei der sogenannten Transversalentladung mit einer specifischen Lichtwirkung oder mit einer Stromwirkung zu thun hat. Zur näheren Untersuchung der Wirkung des Lichtes auf die Entladungserscheinungen im Allgemeinen wurden nunmehr auch die Erscheinungen in leuchtenden, Metalldämpfe enthaltenden Flammen mit in den Kreis der Betrachtung gezogen. Die Arbeit behandelt zunächst den Einfluſs der Belichtung bei verschiedenen *Elektroden*; es wird hier constatirt, daſs das *Platin* den anderen Metallen gegenüber eine besondere Stellung einnimmt, sofern sich bei ihm der Einfluſs der Belichtung in hervorragendem Maſse zeigt. Die Untersuchungen des zweiten Theiles, die Transversalentladungen betreffend, suchen im Gegensatz zu Hittorf[2]), der diesen Elektricitätsübergang als eine Leitung erklärte, und zu Arrhenius, der diese Leitung als eine elektrolytische bezeichnete, zu zeigen, daſs dieselbe nicht wohl als eine Leitung im gewöhnlichen Sinne des Wortes aufzufassen ist. Das Zustandekommen der secundären Entladung sei auf eine Erniedrigung der zum Elektricitätsübergange nöthigen Spannung durch die Einwirkung der primären Entladung zurückzuführen. — Der dritte Abschnitt der Arbeit behandelt die Erscheinungen in Entladungsröhren, welche Verbindungsspectra zeigen, der vierte das Verhalten der elektrischen Entladungen in gefärbten Flammen, welche sich durch die Untersuchung, auf deren Details einzugehen ihr Umfang verbietet, als disruptive Gasentladungen charakterisiren. — Auch bezüglich der theoretischen Erklärung der Versuchsergebnisse durch E. Wiedemann muſs auf das Original verwiesen werden.

In anderer Richtung hat W. Hallwachs[3]) die Hertz'schen Versuche erweitert und den *Einfluſs des Lichtes auf elektrostatisch geladene Körper* studirt. Er hing eine blank geputzte Zink-

---

[1]) Ann. Phys. [2] 35, 209 bis 263. — [2]) JB. f. 1879, 140 f. — [3]) Ann. Phys. [2] 33, 301.

platte an einem Isolirstativ auf, verband dieselbe mit einem Goldblatt-Elektroskop, lud beide elektrisch und beobachtete die Einwirkung des Lichtes an den Goldblättchen, indem Er das Licht einer Bogenlampe durch ein Marienglasfenster, welches in einem vor der Platte aufgestellten grofsen Zinkschirm angebracht war, auf die Platte fallen liefs. War diese negativ geladen, so beginnen die Goldblättchen lebhaft zusammenzufallen, sobald die Beleuchtung eintritt; auf eine positive Ladung macht sich die Einwirkung des Lichtes erst nach längerer Zeit bemerklich. — Eine Reihe von Versuchen dienen dem Nachweise, dafs diese Erscheinungen wesentlich durch die ultravioletten Strahlen hervorgerufen werden; rothe und ultrarothe Strahlen erwiesen sich als ganz unwirksam. Elektrostatische Einwirkung der Bogenlampe ist nicht die Ursache der Erscheinung, da auch Magnesiumlicht diese herbeiführte. Versuche über die Absorption der Wirkung durch zwischengeschaltete, gut durchlässige und stark absorbirende Platten verboten ferner, die Ursache in materiellen Theilchen zu suchen, welche vom Lichtbogen weggeschleudert werden. Dafs die Ursache in einer Veränderung der Oberflächenwirkung des geladenen Körpers zu suchen ist, zeigt sich deutlich bei Ersetzung der blanken Zinkplatte durch eine länger an der Luft gelegene; diese zeigte die Wirkung in viel geringerem Mafse. Auch die Natur des Metalles ist von Einflufs; *Eisen* zeigte die Wirkung schwächer als *Zink*, dieses schwächer als *Aluminium*.

Derselbe[1]) constatirte ferner, dafs blankgeputzte Platten von *Zink*, *Messing* und *Aluminium*, welche in einem zur Erde abgeleiteten, verrosteten Eisencylinder aufgehängt waren, durch Bestrahlung mit elektrischem Bogenlicht eine positive Elektrisirung annahmen. Die Ladungen wurden mittelst eines Elektrometers von geringer Capacität nachgewiesen.

Auch J. Borgmann[2]) veröffentlichte einige Mittheilungen über den *Einflufs des Lichtes auf elektrische Entladungen*. Nach Ihm soll die Strahlung einen Uebergangswiderstand an den Elektroden vermindern und dadurch den Durchgang der Elektricität

---

[1]) Ann. Phys. [2] 34, 731. — [2]) Phil. Mag. [5] 26, 272.

erleichtern. Eine Wiederholung der Hallwachs'schen (S. 401) Versuche ergab, daſs die Ladung während der Bestrahlung abnimmt, und zwar anfangs langsamer als später. Einige Versuche zeigten sogar eine Nachwirkung der Bestrahlung.

Auch F. Narr [1]) theilte einige Beobachtungen über die *Wirkung des Lichtes auf statische Entladungen* mit, bei denen Er die Platten des zu Seinen Untersuchungen über die Zerstreuung der Elektricität verwendeten Condensators mittelst einer Magnesiumlampe beleuchtete.

Weiter liegen zahlreiche auf denselben Gegenstand bezügliche und verwandte Untersuchungen vor von E. Bichat und R. Blondlot [2]), A. Stoletow [3]), A. Righi [4]), M. Hoor [5]). Der fundamentale Versuch von Righi besteht in Folgendem. Eine Metallscheibe A und ein Drahtnetz B werden vertical und einander parallel aufgestellt, A mit dem einen, B mit dem anderen Quadratenpaar eines Elektrometers und mit der Erde verbunden; leitet man A einen Augenblick zur Erde ab und beleuchtet es dann mit einer an ultravioletten Strahlen reichen Lichtquelle, so schlägt die mit einer 100paarigen Kupfer-Wasser-Zinkbatterie geladene Elektrometernadel um so stärker aus, je näher die Lichtquelle ist und je gröſser die Platten sind. — Stoletow verbindet die Metallscheibe mit dem negativen Pol der Batterie, das Netz und ein Galvanometer mit dem positiven Pol. Bei dieser Verbindung erhält man bei der Beleuchtung mit einer elektrischen Lampe durch das Netz hindurch einen bedeutenden Ausschlag; bei umgekehrter Verbindung dagegen einen sehr kleinen. Sind die Scheibe und das Netz von verschiedenem Metall, so combinirt sich der actino-elektrische Strom mit dem der Potentialdifferenz der beiden Metalle entsprechenden Strome. — Bichat und Blondlot ersetzen die Metallplatte durch eine verticale Glasplatte, über deren nach dem Netz zugekehrten Seite ein Wasserstrom aus einem isolirten Gefäſs geleitet wird.

---

[1]) Ann. Phys. [2] **34**, 712. — [2]) Compt. rend. **106**, 1349; **107**, 557. — [3]) Daselbst **106**, 1149, 1593; **107**, 91. — [4]) Daselbst **107**, 559; vgl. auch 106, 1349; Acad. de Lincei Rendic. **4**, 16, 66, 185. — [5]) Wien. Akad. Ber. (Abth. IIa.) **97**, 719.

Sie verbinden die Wasserschicht mit dem negativen Pol einer Volta'schen Säule von 80 Elementen, das Drahtnetz und den positiven Pol mit einem Galvanometer; dann bleibt die Nadel bei der Bestrahlung der Wasserfläche durch das Netz hindurch in Ruhe. Es wird angenommen, dafs die Wasserschicht die wirksamen Strahlen durchläfst, da sie den Ausschlag des Galvanometers nicht vermindert, wenn man die Glasplatte durch eine Metallplatte ersetzt. — Auch eine mit benetztem Papier belegte Platte, ein befeuchtetes Metallnetz oder eine befeuchtete Gaze sollen nach Stoletow die Zusammenstellung gegen die Lichtwirkung unempfindlich machen; die Wirkung beruhe demnach auf einer Absorption der *ultravioletten Strahlen* durch die negative *Elektrode*. Concentrirte Lösungen von *Eosin* und *Fluoresceïn* in Ammoniak, die stark absorbiren, lassen die Lichtwirkung stark hervortreten, wenn sie vor die negative Elektrode gebracht werden. — Die Versuche von Righi, Stoletow, Bichat und Blondlot ergaben übereinstimmend, dafs durch die *Beleuchtung* die *Luft*schicht zwischen den beiden Metallplatten leitend wird; nach Stoletow soll eine Art *unipolare Leitung* vorliegen und der Widerstand der beleuchteten Luftschicht mit der *elektromotorischen Kraft* der Batterie wachsen. — Aus der Arbeit von Hoor, welcher die Versuche von Hallwachs wiederholt und erweitert hat, scheint hervorzugehen, dafs die Elektroconvection wesentlich darin besteht, dafs die Moleküle der an der Oberfläche der Metallplatte condensirten *Luft*schicht sich unter der Einwirkung der *Bestrahlung* von der Oberfläche entfernen und dadurch eine Abnahme der *negativen Ladung* bewirken.

W. C. Röntgen[1]) hat Versuche angestellt, welche die Frage nach der *Erzeugung einer elektrodynamischen Kraft durch Bewegung eines Diëlektricums* im homogenen elektrischen Felde entscheiden sollten. Die Möglichkeit einer solchen Wirkung läfst sich theoretisch ableiten; die Versuche, deren Anordnungen genau beschrieben werden, ergaben indessen keinerlei Resultat.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 35, 264; Berl. Ber. 1888, 23.

H. Hertz[1]) hat in Fortsetzung Seiner Experimentalunter-
chungen über die *Ausbreitung elektrischer Schwingungen im*
ume[2]) neue Versuche angestellt, welche die Reflexion elektro-
amischer Wellenbewegungen von leitenden, ebenen Wänden
l die Interferenz derselben augenscheinlich machen. Er be-
zte hierbei die Fähigkeit der früher angewendeten, sehr
nellen Entladungsvibrationen eines primären Leiters, in einem
leren (secundären) Leiter, der durch eine kurze Funken-
cke unterbrochen ist, eben solche Vibrationen zu erregen,
n sich beide Leiter „in Resonanz" befinden. Der secundäre
ter war ein zum Kreise von 35 cm Radius gebogener Draht;
primäre Funkenstrecke wurde in 13 m Entfernung von der
ectirenden, durch einen Metallschirm leitend gemachten Wand
Beobachtungsraumes aufgestellt, und es wurden die im
ındären Leiter auftretenden Funken beobachtet, wenn derselbe
allel oder senkrecht zur reflectirenden Wand gehalten und
dieser allmählich entfernt wurde. Die Beobachtungen, deren
ails in der Abhandlung eingesehen werden müssen, liefsen un-
ideutig erkennen, dafs die halbe Wellenlänge der Schwingun-
im Luftraume etwa 4,8 m beträgt, dafs also durch die
erferenz der sich von der primären Funkenstrecke ausbreiten-
und der von der Wand reflectirten, elektrodynamischen
rkung Maxima und Minima der Intensität entstehen. — In
er anderen Abhandlung über die *Einwirkung einer gerad-*
igen elektrischen Schwingung auf eine benachbarte Strombahn[3])
rtert Hertz die Vertheilung der elektrischen Kraft in der
he eines primären Leiters, welcher aus einem geraden Kupfer-
ht mit Zinkkugeln von 30 cm Durchmesser an den Enden
stand. Die Mittelpunkte der Kugeln waren 1 m von einander
tfernt; die Funkenstrecke wurde in der Mitte des Drahtes
gebracht, und die Untersuchung geschah mittelst eines Draht-
eises von 35 cm Radius, der bis auf eine kurze, durch eine
krometerschraube regulirbare Funkenstrecke geschlossen war.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 34, 609. — [2]) JB. f. 1887, 323 ff. — [3]) Ann. Phys.
] 34, 155.

Das durch die Beobachtung gewonnene Bild der *elektrischen Kraftvertheilung* veranlafst Hertz, dieselbe durch das Zusammenwirken der von den Enden der primären Schwingung ausgehenden elektrostatischen und elektrodynamischen Kräfte zu erklären, von denen die ersteren in der Nähe der primären Schwingung überwiegen, während in gröfseren Entfernungen die Induction fast ausschliefslich zur Geltung kommt. — Die Nothwendigkeit, die Wirkungen der elektrostatischen und elektrodynamischen Induction aus einander zu halten, erschwert die Uebersicht über die vielleicht wichtigsten Untersuchungen von Hertz, welche darthun, dafs die *elektrodynamischen Wirkungen* sich mit endlicher Geschwindigkeit ausbreiten [1]). Der Plan, welchen Hertz verfolgte, bestand darin, dafs zunächst in einem geradlinig ausgespannten Drahte mit Hülfe der sehr schnellen Schwingungen eines primären Leiters regelmäfsig fortschreitende, elektrische Wellen erzeugt werden, und zweitens secundäre Leiter gleichzeitig der Einwirkung der durch den Draht fortgepflanzten und der durch die Luft fortgepflanzten directen Wirkung der primären Schwingung ausgesetzt und so beide Wirkungen zur Interferenz gebracht werden sollten; auch sollten solche Interferenzen in verschiedenen Abständen vom primären Strome hergestellt und derart ermittelt werden, ob die Schwingungen der elektrischen Kraft in gröfseren Entfernungen eine Phasenverzögerung gegen die Schwingungen in der Nähe aufweisen, womit eine endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit angezeigt sein würde. — Der bei den neuen Untersuchungen angewendete primäre Leiter bestand aus zwei quadratischen Messingplatten von 40 cm Seitenlänge, welche durch einen 60 cm langen Kupferdraht mit Funkenstrecke in der Mitte verbunden waren. Wieder wurden die Schwingungen durch die Entladungen eines grofsen Inductoriums eingeleitet. Die Platten des primären Leiters standen vertical neben einander; hinter der einen wurde eine gleich grofse Platte aufgestellt und mit dieser ein 1 mm starker Kupferdraht verbunden, welcher aus dem Apparatenzimmer hinausgeführt und

[1]) Berl. Ber. 1888, 197; Ann. Phys. [2] 34, 551.

twa 60 m weit frei durch die Luft ausgespannt wurde. Zunächst efsen sich nun mit Hülfe des kreisförmig gebogenen secundären eiters, der in der Nähe des freien Endes an dem Drahte entlang führt wurde, Knotenpunkte der *elektrischen Wellenbewegung* dem Drahte constatiren, und diese waren so gut bestimmbar, afs die halbe Wellenlänge der Schwingungen bequem gefunden erden konnte. Dieselbe ergab sich zu 2,8 m, entsprechend einer rtpflanzungsgeschwindigkeit von 200 000 km/sec. Diese Fortlanzungsgeschwindigkeit ist für alle Drähte die gleiche, wie ch aus der Bestimmung der Wellenlänge an anderen Drähten gab. — Der zweite Theil der Untersuchung, betreffend die terferenz der directen mit der durch den Draht fortgeleiteten 'irkung, in Entfernungen, welche von der primären Schwingung is wuchsen, ergab, dafs die Interferenz der Inductionswirkung it den Drahtwellen nach je etwa 7,5 m ihr Zeichen wechselt, afs also nach Durchlaufung von je 7,5 m die elektrodynamische 'irkung je eine Welle im Draht überholt. Hieraus berechnet ch die halbe Wellenlänge der Fortpflanzung im Luftraum zu ,5 m. — Ob die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der *elektrotatischen* und der *elektrodynamischen Kraft* gleich sind oder icht, läfst sich mit Sicherheit aus den Beobachtungen nicht ntscheiden; jedoch sieht Hertz in der Thatsache, dafs die Geammtkraft in keiner Entfernung vom Ursprung verschwindet, inen Hauptgrund für die letztere Annahme, da bei gleicher 'ortpflanzung eine Interferenz erwartet werden müfste. — Eine ernere Abhandlung von Hertz über *Strahlen elektrischer Kraft*[1]) ringt den Nachweis, dafs die elektrischen Schwingungen wie die ichtvibrationen von Spiegeln reflectirt und von Prismen gerochen werden können. Wegen der immer noch grofsen Wellenänge der in den früheren Untersuchungen benutzten Schwinungen mufsten mehr als zehnmal schnellere Schwingungen ngewendet werden, was erreicht wurde durch eine Abänderung es die Funkenstrecke enthaltenden Leiters. Dieser bestand für ie neuen Versuche aus einem cylindrischen Messingkörper von

[1]) Berl. Ber. 1888, 1297.

3 cm Durchmesser und 26 cm Länge, welcher in der Mitte sei
Länge unterbrochen wurde durch eine Funkenstrecke, de
Pole beiderseits durch Kugelflächen von 2 cm Radius gebil
waren. Als Inductorium diente ein kleiner Funkengeber; d
selbe wurde durch Drähte mit Guttaperchaüberzug mit
beiden Hälften des Leiters nahe den Polen verbunden. Zunäc
wurden die Schwingungen von einem parabolischen Cylinder
Zinkblech, der eine Höhe von 2 m, eine Oeffnungsweite von 1,
und eine Tiefe von 0,7 m hatte, reflectirt, indem des primä
Leiters Axe in die Brennlinie dieses Hohlspiegels (Brennw
$12^1/_2$ cm) gestellt wurde. Die *elektrische Vertheilung im Ra*
wurde mit einem secundären, eine Funkenstrecke enthalten
Leiter geprüft, welcher nun hinter dem Spiegel und seitl
von demselben funkenlos blieb, während in der Richtung
optischen Axe die Funken bis zu Abständen von 5 bis
wahrnehmbar blieben. — Bei einem anderen Versuche wu
die secundäre Funkenstrecke in der Brennlinie eines dem ers
genau gleichen Hohlspiegels befestigt, um durch Gegenüb
stellung der beiden Spiegel die Wirkung auf die Funk
strecke auch bei gröfseren Entfernungen concentriren zu könn
es traten dann bei Abständen von 16 m zwischen den Spieg
noch deutlich Funken im secundären Leiter auf. Des Weite
wurde die Schattenwirkung von leitenden Schirmen und
Durchlässigkeit von Isolatoren constatirt, auch Versuche unt
nommen, um die im optischen Sinne geradlinige Polarisat
des elektrischen Strahles augenfällig zu machen. Der Na
weis der Brechung eines solchen Strahles wurde mit Hi
eines Prismas aus sogenanntem Hartpech, dessen Grundflä
ein gleichschenkeliges Dreieck von 1,2 m Schenkellänge
einem brechenden Winkel von nahezu 30° war, während
Höhe 1,5 m betrug. Die von dem oben erwähnten Hohlspi
ausgehenden elektrischen Strahlen wurden so gut durch
Prisma gebrochen, dafs in Abständen von 5 bis 6 m
Prisma durch die secundären Leiter der um 34° von
ursprünglichen Richtung abgelenkte Strahl nachgewiesen wer
konnte.

Auerbach [1]) widerspricht in einer Abhandlung über die *ng des dynamoëlektrischen Stromes* der vielfach verbreiteten uung, dafs der remanente Magnetismus der Maschine zur ung des dynamoëlektrischen Processes bei beliebiger zahl beliebig klein sein könne, und sucht experimentell nonstriren, dafs der Maschinenstrom sowohl bei einer me'schen Ringmaschine als bei einer Trommelmaschine emens und Halske erst bei einer bestimmten Tourenzahl t, welche von der Gröfse des ursprünglich vorhandenen nten Magnetismus abhängt.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

uf C. L. Weber's [2]) drei neue Methoden zur *Bestimmung ignetischen Inclination* können wir nur hinweisen, da eine ung derselben ohne Erörterung ihrer theoretischen Begrün- unmöglich ist.

Stefan [3]) beweist in seiner Abhandlung über die *Herstellung ter magnetischer Felder* Folgendes. Es sei ein *Elektro-* gegeben, ähnlich dem Ruhmkorff'schen, also aus zwei er gegenüberstehenden Eisencylindern mit gemeinsamer stehend. Die Wirkung, welche die Eisenkerne im Mittel- des Feldes ausüben, ist dann gröfser, wenn man den der Eisenkerne eine abgestumpft conische Form giebt, an man sie eben macht. Die stärkste Wirkung wird er- wenn die Erzeugungslinien der Kegelflächen durch den unkt des Feldes gehen und mit seiner Axe einen Winkel dessen Tangente $\sqrt{2}$ ist ($54^0 44'$). — Es werden Gleichungen ben, welche ein zwischen solchen Endflächen gelegenes tfeld in seinen Eigenschaften näher beschreiben, und es erner die Einwirkung einer Durchbohrung der Eisenkerne,

---

Ann. Phys. [2] 34, 172. — [2]) Daselbst 35, 810. — [3]) Wien. Akad. Abth.) 97, 170.

wie sie für gewisse optische Untersuchung nothwendig wird, untersucht.

F. Stenger[1]) macht in einer Abhandlung zur *absoluten Messung homogener magnetischer Felder* auf eine neue Methode für diese Messung aufmerksam, welche die Feldstärken auf 0,1 Proc. genau sicher und bequem zu messen gestattet. Dieselbe beruht auf dem Umstande, dafs die Tangente des Winkels, um welchen eine bifilar aufgehängte, vom Strom durchflossene Rolle, deren Windungsebenen vertical und ursprünglich den horizontalen Kraftlinien des Magnetfeldes parallel waren, gedreht wird, der Feldstärke, Stromintensität und Windungsfläche direct, der Directionskraft des Bifilars aber umgekehrt proportional ist, weshalb sich die Feldstärke im absoluten Mafse bestimmen läfst, wenn die Directionskraft der Aufhängung, der Ablenkungswinkel, die Windungsfläche gefunden und die Stromstärke im absoluten Mafse bestimmt ist. Bezüglich der Einrichtungen, welche zur bequemen Messung dieser Gröfsen getroffen wurden, mufs auf das Original verwiesen werden.

E. Dorn[2]) theilt einige Beiträge zum Verhalten harter, *stark magnetisirter Stahlstäbe* gegen schwache magnetische Kräfte mit, welche indessen vorwiegend das Interesse des Physikers in Anspruch nehmen.

A. Tanakadate[3]) mafs die mittlere Intensität der *Magnetisirung weicher Eisenstäbe* von verschiedener Länge im homogenen magnetischen Felde, welches durch eine auf eine Messingröhre gewickelte Solenoïdspirale erhalten wurde und bei 1 Ampère 1390 C. G. S.-Einheiten betrug. — J. A. Ewing[4]) hatte früher Stäbe untersucht, bei denen das Verhältnifs der Länge zum Durchmesser zwischen 300 und 50 variirte; deshalb wurden jetzt Stäbe genommen, bei denen dieses Verhältnifs kleiner ist. Auch wurden neben Stäben verschiedene Drahtbündel beobachtet. Es ergab sich unter anderem als ein wesentliches Resultat der Untersuchung, dafs, wenn der Durchmesser etwa $^1/_{15}$ der Länge

---

[1]) Ann. Phys. [2] 33, 312. — [2]) Daselbst 35, 275. — [3]) Phil. Mag. [5] 26, 450. — [4]) Phil. Mag. 1885; in den JB. nicht übergegangen.

beträgt, das Moment des Stabes wesentlich unabhängig von der Dicke, somit auch unabhängig von der Masse des Stabes wird. — Bei Drahtbündeln ist das Moment bei wachsender Anzahl der Drähte nicht mehr proportional dieser Anzahl, sondern wird infolge der Wechselwirkung der Drähte allmählich constant; es blieb constant, als die Anzahl von 27 auf 41 wuchs.

J. A. Ewing und W. Low[1]) fanden bei einer Untersuchung über den Einfluſs eines ebenen Querdurchschnittes auf die *magnetische Permeabilität von Eisenstäben* (Permeabilität = Verhältniſs der magnetischen Vertheilung zur magnetisirenden Kraft), daſs ein Eisenstab, welcher quer durchschnitten wird, ein geringeres Moment hat als vorher; das Moment wächst wieder, wenn der Stab dann in geeigneter Weise stark zusammengepreſst wird, wobei wieder die ursprüngliche Gröſse erreicht wird, wenn die auf einander liegenden Flächen vollkommen eben sind. Wird ein Goldblatt zwischen die Schnittflächen gebracht, so wird dasselbe Moment auch bei starker Zusammenpressung nicht wieder erreicht.

Dieselben[2]) untersuchten den Verlauf der *Magnetisirung von Eisen und anderen magnetischen Metallen* in sehr starken Feldern.

Die Mittheilungen von P. Janet[3]) über die Anwendung der transversalen Magnetisirung zur *Bestimmung des Magnetisirungscoëfficienten* und von P. Ledeboer[4]) über den *Einfluſs der Temperatur auf die Magnetisirung* des Eisens können wir nur erwähnen.

G. Berson's[5]) Experimentaluntersuchungen über die *Aenderungen der Magnetisirung eines Stahlstabes durch Stöſse* können wir nur erwähnen, ebenso diejenigen von J. J. Thomson und H. F. Newall[6]) über die Wirkung kleiner Längsrisse in Eisenstäben auf ihre Magnetisirung.

Peukert's Erklärung des Waltenhof'schen Phänomens der *anomalen Magnetisirung*[7]) haben wir bereits besprochen[8]).

---

[1]) Phil. Mag. [5] 26, 274. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 45, 40. — [3]) Compt. rend. 106, 200. — [4]) Daselbst, S. 129. — [5]) Daselbst, S. 592; Ann. chim. phys. [6] 14, 404. — [6]) Ann. Phys. Beibl. 12, 495. — [7]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 832. — [8]) JB. f. 1887, 332.

C. Fromme[1]) macht bezüglich desselben Gegenstandes Prioritätsansprüche gegenüber Peukert geltend[2]).

Eine Arbeit von W. Kohlrausch[3]) über einen *Zusammenhang zwischen Magnetisirbarkeit und elektrischem Leitungsvermögen bei den verschiedenen Eisensorten und Nickel* knüpft an die zuerst von Gore[4]), später von Barret[5]) u. A. untersuchte Erscheinung an, dafs ein Stab oder Draht aus Eisen nach Erhitzung bis zur halben Roth- oder Weifsgluth sich nicht continuirlich zusammenzieht, sondern sich beim Uebergange von der hellen zur dunklen Rothgluth, wenn die verschwundene Magnetisirbarkeit sich wieder einstellt, plötzlich wieder ein wenig verlängert und erst dann bei fernerer Abkühlung sich continuirlich zusammenzieht. Als Ursache dieses Verhaltens ist jedenfalls eine molekulare Aenderung im Eisen anzunehmen, und es erschien deshalb wahrscheinlich, dafs diese auch im Leitungsvermögen ihren Ausdruck findet, weshalb Kohlrausch gleichzeitig den Widerstand des erhitzten Drahtes und seine Magnetisirbarkeit beobachtete. Die Resultate dieser Untersuchung lassen sich in den folgenden Sätzen zusammenfassen: Der specifische Widerstand von gewöhnlichem Eisendraht, Gufs*stahl*, chemisch reinem elektrolytischem Eisen und Nickel wächst mit zunehmender Temperatur erst langsam, dann weit schneller als bei nicht magnetisirbaren Metallen bis zu dem Zustande, bei welchem die Magnetisirbarkeit plötzlich verschwindet. In diesem Augenblicke biegt die Widerstandscurve scharf um, und der Widerstand wächst mit weiter zunehmender Temperatur nur noch sehr langsam. — Es scheint demnach ein Zusammenhang zwischen Magnetisirbarkeit und der elektrischen Leitungsfähigkeit dieser Metalle zu bestehen. Nahe vor dem plötzlichen Verschwinden der Magnetisirbarkeit nimmt letztere auffallend langsam ab. — Während bei Zimmertemperatur die *specifischen Widerstände* von Gufs*stahl*, gewöhnlichem *Eisen*draht und reinem Eisen zu 0,194, 0,149, 0,119 ermittelt wurden, sind dieselben im Moment des Verschwindens der Magnetisirbar-

[1]) Ann. Phys. [2] 33, 236. — [2]) Vgl. JB. f. 1883, 228. — [3]) Ann. Phys. [2] 33, 42. — [4]) JB. f. 1870, 192. — [5]) Daselbst 1874, 145; f. 1883, 230.

keit auf die Werthe 1,09, 1,07, 1,18 einander nahe gerückt. — Die Gore'sche Erscheinung der anomalen Ausdehnung beim Wiedereintritt der Magnetisirbarkeit zeigt aufser Gufsstahl und gewöhnlichem Eisendraht auch das chemisch reine Eisen; beim Nickel war sie nicht wahrnehmbar.

H. Tomlinson[1]) hat eine ausführliche Untersuchung angestellt über die Temperatur, bei welcher *Nickel* anfängt, plötzlich seine magnetischen Eigenschaften zu verlieren. Das wesentliche Resultat der Untersuchung läfst sich kurz dahin zusammenfassen, dafs die Permeabilität des Nickels mit wachsender Temperatur erst schneller, dann langsamer steigt und ein Maximum erreicht, dessen Temperatur um so niedriger liegt, je höher die magnetisirende Kraft ist. Der Verlust der Magnetisirbarkeit tritt erst bei höheren Temperaturen ein, als das Maximum der Permeabilität, und hier haben gröfsere Kräfte auch eine Erhöhung der kritischen Temperatur zur Folge. — In einer zweiten Abhandlung[2]) entwickelt Tomlinson Seine theoretischen Ansichten über die Ursachen des plötzlichen *Verlustes der magnetischen Eigenschaften bei Eisen und Nickel*, wenn sie bis zu gewissen Temperaturen erhitzt werden, wobei auch die Versuche von Ledeboer Berücksichtigung erfahren.

W. Hopkinson[3]) fand, dafs die *magnetischen Eigenschaften des Nickels* durch Verunreinigungen erheblich modificirt werden. Sein Untersuchungsmaterial enthielt 95,15 Proc. reines Nickel und starke Beimengungen von Kobalt, Kupfer, Eisen und Kohle, geringere von Schwefel. Die magnetischen Kräfte mufsten, um dieselbe Induction hervorzubringen, bedeutend stärker sein als bei reinem Nickel; die Magnetisirbarkeit verschwindet früher, bei etwa 310° u. s. w.

Ausführliche Untersuchungen von J. A. Ewing und G. C. Covan[4]) über die *magnetischen Eigenschaften des Nickels* lassen

---

[1]) Phil. Mag. [5] 25, 372; Chem. News 57, 90. — [2]) Phil. Mag. [5] 26, 18; Chem. News 57, 178. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 44, 317. — [4]) Lond. R. Soc. Transactions 179, 325 bis 337; vgl. die Referate in Lond. R. Soc. Proc. 44, 204, 377; Ann. Phys. Beibl. 13, 186.

wegen ihrer Reichhaltigkeit an Material zu speciell physikalischen Fragen keinen brauchbaren Auszug zu.

S. Bidwell[1]) hat die *Veränderungen, welche die Dimensionen* von Ringen und Stäben aus *Eisen* und anderen Metallen *bei der Magnetisirung erfahren*, einer erneuten Prüfung unterzogen. Bidwell hatte früher gefunden[2]), dafs die Verlängerung, welche ein Eisenstab beim Magnetisiren erfährt, nicht, wie allgemein angenommen wurde, bis zu einem Maximum wächst, welches nicht überschritten wird, nachdem die sogenannte Sättigung erreicht ist, sondern dafs im Gegentheil bei Verstärkung der magnetisirenden Kraft über diesen Grad hinaus die Verlängerung immer mehr abnimmt, bis der Stab wieder die anfängliche Länge erreicht hat und dafs darauf sogar eine Verkürzung des Stabes eintritt. Die neuen Versuche, welche sich auch auf Stäbe von *Nickel*, *Kobalt* und *Wismuth* erstrecken, sollen den Einwänden begegnen, welche sich gegen die früheren Beobachtungen aus den Versuchsbedingungen ableiten lassen.

J. Stefan hat darauf hingewiesen, dafs die Eigenschaft des *Eisens*, in höherer Temperatur seine Magnetisirbarkeit zu verlieren, zur Herstellung eines Motors benutzt werden könne. Wird ein Eisenkörper von einem Magneten aus der Ferne angezogen, so kann die dieser Anziehung entsprechende Arbeit gewonnen werden; erwärmt man dann den Eisenkörper so weit, bis er seinen Magnetismus verliert, so kann er ohne Aufwand von Arbeit vom Magnet entfernt werden; kühlt man ihn darauf wieder ab, so wird er wieder angezogen u. s. f. Stefan beschreibt nun solche *thermomagnetische Motoren*, die zu Demonstrationszwecken construirt wurden[3]), zunächst ein Pendel, dessen Linse aus einem Streifen von Nickelblech (Nickel ist besser geeignet als Eisen) besteht. Die Linse befindet sich zwischen den Schenkeln eines Hufeisenmagneten und wird an einer Seite durch eine Flamme erwärmt, was eine Bewegung des Mittelpunktes nach der Flamme zu bewirkt, so lange nicht die Schwerkraft das Uebergewicht

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 43, 406. — [2]) JB f. 1885, 297. — [3]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 97, 70.

über die magnetische Anziehung auf den nicht erhitzten Theil des Bleches bekommt. Es ist leicht zu sehen, wie hierdurch eine periodische Bewegung hervorgebracht werden mufs, wie auch, dafs ein Rad aus *Nickel*blech, welches an einer Seite im Magnetfelde erhitzt wird, in continuirliche Rotation versetzt wird.

F. Braun[1]) macht in einer Bemerkung über die Erklärung des *Diamagnetismus* darauf aufmerksam, dafs die factische Existenz einer der Magnetisirung in paramagnetischen Stoffen entgegengesetzten Vertheilung des Magnetismus in den diamagnetischen Körpern nicht nachgewiesen ist, und bespricht die Versuche, welche diese Erklärung nahelegen, ohne eine andere Deutung auszuschliefsen.

R. Blondlot[2]) gelangt bezüglich der *Theorie des Diamagnetismus* zu ähnlichen Schlufsfolgerungen wie Braun; Er findet den Unterschied zwischen magnetischen und diamagnetischen Körpern darin, dafs sie weniger oder stärker magnetisch sind als das Vacuum. Befindet sich das eine Ende eines in einer horizontalen Spirale aufgehängten *Wismuth*stabes zwischen den Polen eines starken Elektromagnets, so wird der Stab entgegengesetzt wie ein eiserner abgelenkt, wenn ein Strom durch die Spirale geht (Versuch von Tyndall). Eine Röhre mit verdünnter *Eisenchlorid*lösung dagegen wird wie ein *Eisen*stab gedreht. Blondlot sieht die Bestätigung Seiner theoretischen Auffassung in einem Versuche, bei welchem sich die Eisenchloridröhre in einem mit concentrirter Lösung gefüllten Gefäfse befand und nun wie ein Wismuthstab abgelenkt wurde. — Mascart[3]) und E. Becquerel[4]) finden dieses Experiment jedoch nicht beweiskräftig und machen andere Erklärungen geltend.

Auf das *Verhalten diamagnetischer Körper in einem Magnetfelde*, welches durch An- und Absteigen des den Elektromagneten erregenden Stromes verändert wird, bezieht sich eine Beobachtung von P. Joubin[5]) und eine Erklärung derselben von P. Duhem[6]).

---

[1]) Ann. Phys. [2] **33**, 318. — [2]) Compt. rend. **106**, 1347. — [3]) Daselbst, S. 1381. — [4]) Daselbst, S. 1382. — [5]) Daselbst, S. 735. — [6]) Daselbst, S. 736.

F. Stenger[1]) hat in neuen ausgedehnten Untersuchungen über die Gesetze des *Krystallmagnetismus* die von Ihm früher unternommenen Beobachtungen an *Kalkspath*kugeln[2]) erweitert und berichtigt. Nach der Thomson'schen Theorie soll das Drehungsmoment, welches auf einen um eine verticale Axe drehbaren Krystall im homogenen Magnetfelde ausgeübt wird, der Differenz K zwischen den Magnetisirungsconstanten K_1 und K_2 in der Richtung, beziehungsweise senkrecht zur Hauptaxe, proportional sein. Diese Forderung der Theorie ist nach den neuen Versuchen erfüllt. Für verschiedene Kalkspathkugeln fällt indessen die Constante K sehr verschieden aus. Eine Aenderung von K mit der Feldstärke, welche W. König aus Beobachtungen an Quarzkugeln folgerte[3]), läfst sich nicht nachweisen.

A. v. Ettingshausen[4]) theilt *absolute diamagnetische Bestimmungen* an Cylindern aus *Antimon*, *Tellur* und *Wismuth* mit. Die Methode, deren Er sich bediente, beruht auf der Messung der Kraft, mit welcher ein diamagnetischer, cylindrischer Körper, der sich mit einer, von einem bekannten galvanischen Strom durchflossenen Spirale conaxial nahe an deren Ende befindet, aus letzterer herausgestofsen wird. Zwei verschiedene Antimoncylinder ergaben auffallend verschiedene Diamagnetisirungszahlen, nämlich der eine $4,87 . 10^{-6}$, der andere $5,575 . 10^{-6}$, während zwei Wismuthcylinder in ihren Constanten $k = 13,5 . 10^{-6}$ und $13,77 . 10^{-6}$ recht gut übereinstimmten. Für Tellur wurde $k = 1,595 . 10^{-6}$ im Mittel gefunden. Ein Zusammenhang des diamagnetischen Verhaltens mit den Widerstandsänderungen im magnetischen Felde oder mit dem Hall'schen Drehungsvermögen war nicht aus diesen Zahlen zu ersehen.

Eine umfangreiche Abhandlung von S. Henrichsen[5]) über den *Magnetismus organischer Verbindungen* enthält sowohl die älteren Resultate einer in Gemeinschaft mit S. Wleügel unternommenen Untersuchung[6]), als auch eine Erweiterung derselben

---

[1]) Ann. Phys. [2] 35, 331. — [2]) JB. f. 1883, 231. — [3]) JB. f. 1887, 332. — [4]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 777. — [5]) Ann. Phys. [2] 34, 180. — [6]) JB. f. 1884, 280.

if viele Flüssigkeiten aus der Reihe der Fettkörper. Die sämmtlichen untersuchten Substanzen (*Alkohole*, *Aldehyde*, *Säuren* und *Ester*) waren diamagnetisch und es wurde im Allgemeinen gefunden, dafs innerhalb der bisher beobachteten Reihen von Körpern der *Molekularmagnetismus* derselbe ist für alle *isomeren* und *metameren* Körper, wenn die Art der Bindung in denselben die gleiche ist. Abweichungen von dieser Gesetzmäfsigkeit werden auf Beobachtungsfehler und Unreinheiten geschoben. Der Molekularmagnetismus hängt von der Bindungsweise der Atome ab und scheint bei einer doppelten Bindung abzunehmen. Der specifische Magnetismus ist für primäre und normale Verbindungen gröfser als für secundäre und Isoverbindungen; ebenso ist er für Säuren gröfser als für die isomeren Ester. — Für jedes CH_2, das in eine Verbindung eingeführt wird, steigt der Molekularmagnetismus um einen Werth, der im Mittel 163,2 beträgt, wenn der Molekularmagnetismus des Wassers gleich 10 gesetzt wird. — Unter gewissen Voraussetzungen können die *Atommagnetismen* der einzelnen Elemente aus den vorliegenden Beobachtungen berechnet werden. Bezeichnet O′ einfach, O″ doppelt gebundenen Sauerstoff, so ist der Atommagnetismus für H = 9,0, für O′ = 129,0, für O″ = 17,0, für C′ = 145,2, für C″ = 98. Die Atommagnetismen der Halogene nehmen mit wachsender Anzahl der Atome ab; bezeichnen untere Striche die Zahl der Atome, so ist $Cl_{,}$ = 282, $Cl_{,,}$ = 249, $Cl_{,,,}$ = 194, $Br_{,}$ = 413, $Br_{,,}$ = 374, $Br_{,,,}$ = 334, $J_{,}$ = 642, $J_{,,}$ = 577, $S_{,}$ = 284.

G. Quincke[1]) veröffentlicht im Anschlufs an frühere Untersuchungen [2]) eingehende Studien über die *magnetischen Eigenschaften der Gase*. Er hatte früher die magnetischen Constanten von Flüssigkeiten durch den magnetischen Druck gemessen, welcher senkrecht zu den Kraftlinien eines geeigneten kräftigen magnetischen Feldes auf die Flächeneinheit der Flüssigkeit ausgeübt wird, indem die Grenzfläche einer Flüssigkeit und eines Gases in ein Magnetfeld von constanter Kraft, zwischen parallelen

[1]) Ann. Phys. [2] 34, 401. — [2]) JB. f. 1885, 299.

Polflächen in der Richtung der Kraftlinien verschoben wurde, so dafs die Differenz der magnetischen Druckkräfte auf Flüssigkeit und Gas ungeändert blieb und durch einen hydrostatischen Druck im Gleichgewicht gehalten werden konnte. Wurde so die Differenz der Diamagnetisirungsconstanten verschiedener Flüssigkeiten und atmosphärischer Luft bestimmt, so diente nunmehr die Vergleichung verschiedener Gase mit derselben Flüssigkeit zur Ermittelung der *Diamagnetisirungsconstanten* verschiedener Gase. — Auf die complicirten Versuchseinrichtungen und die verschiedenen Beobachtungsmethoden einzugehen, ist unmöglich. Im Folgenden sollen nur die erhaltenen Resultate dargestellt und mit den Bestimmungen E. Becquerel's und Faraday's verglichen werden.

Magnetische Constanten der Gase für eine Atmosphäre Druck.

	$C.10^{10} = \frac{K}{8\pi} \cdot 10^{10}$			bei 16° $C.G.S.$ $K.10^6$
	Becquerel	Faraday	Quincke	
Sauerstoff, O	0,7798	0,748	0,7993	1,9706
Stickoxyd, NO . . .	0,2130	—	0,271	0,6682
Atm. Luft	0,1639	0,145	0,1626	0,4009
Stickoxydul, N_2O . .	—	—	0,0159	0,0392
Kohlensäure, CO_2 . .	0	0	0,0146	0,0360
Aethylen, C_2H_4 . . .	—	0,026	0,0129	0,0318
Sumpfgas, CH_4 . . .	—	—	0,0058	0,0143
Stickstoff, N	0	0,013	0,0046	0,0113
Wasserstoff, H . . .	0	0	0,0015	0,0037

Die Beobachtungen von Becquerel und Faraday sind in passender Weise auf das von Quincke benutzte Mafssystem für die Constante C reducirt worden und stimmen sehr gut mit den neuen Messungen überein. Durch Multiplikation von C mit $8\pi.g = 8\pi.981$ cm erhält man die Diamagnetisirungsconstante K der betreffenden Gase in Einheiten des $C.G.S$-Systems ($Cn^{-1}.Gr.Sec^{-2}$), wie sie in der letzten Spalte angegeben sind. — Die Diamagnetisirungsconstante nimmt zu proportional der

ichtigkeit des Gases und mit steigender Temperatur ab, für auerstoff und atmosphärische Luft um so schneller, je niedriger ie Temperatur ist. Bei diesen beiden Gasarten gilt für Temeraturen τ zwischen 0 und 100° die Gleichung $K = K_{16^0}$ $1 - \alpha\,(\tau - 16)]$, wo α zwischen 0,0080 und 0,0048 liegt.

A. Toepler und R. Hennig[1]) haben den Gedanken, der uincke zu den vorstehend besprochenen Versuchen über den *agnetismus der Gase* leitete, selbständig ebenfalls benutzt, um it Hülfe einer von der Quincke'schen wesentlich abweichenen Untersuchungsmethode die magnetischen Druckkräfte an den renzen zwischen einer Flüssigkeit und verschiedenen Gasen, und araus die diamagnetischen Constanten der letzteren zu bestimen. Die Resultate weichen vielfach erheblich von denjenigen b, welche Quincke gefunden hat, weshalb wohl ein ausführcher Vergleich der Methoden in Beziehung auf ihre Zuverlässigeit abgewartet werden mufs, ehe sich ein Urtheil über die viele chwierigkeiten bietenden Beobachtungen bilden läfst.

Th. Wähner[2]) hat nach der obigen Methode von Quincke lessungen der *magnetischen Druckkräfte* für *Eisenchlorid*lösungen, *Vasser*, *Alkohol*, *Schwefelkohlenstoff* und *Aether* angestellt, um ie zwischen den Magnetisirungszahlen Quincke's und früher on Schuhmeister[3]) gefundenen bestehende Differenz aufzuläron. Er fand, wie Letzterer, Magnetisirungszahlen, welche twa nur halb so grofs sind, wie die von Quincke berechneten. ieser hat in Folge dessen ebenfalls neue Messungen durch loward anstellen lassen, wobei wieder Wähner's Resultate icht bestätigt wurden. Nachstehend sind die verschiedenen mit 10^{10} multiplicirten Constanten einiger Flüssigkeiten verzeichnet:

	Quincke	Howard	Wähner
Wasser	— 4,278	— 4,248	— 2,758
Alkokol.	— 3,484	— 3,294	— 2,149
Steinöl	— 3,664	— 3,838	—
Eisenchlorid in Methylalkohol (1,3942) .	308,9	300,8	—
„ „ Wasser (1,4345)	281,4	—	191,9

[1]) Ann. Phys. [2] **34**, 790. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1888, 373; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **96**, 85. — [3]) JB. f. 1881, 108.

Der Grund der auffallend grofsen Differenzen ist noch nich funden worden.

H. E. J. G. du Bois[1]) sucht in einer Arbeit über die *ceptibilität und die Verdet'sche Constante von Flüssigk* also über die Constante, welche anderweitig auch wohl *Mag sirungsconstante* oder Magnetisirungsfunction genannt wird, die Constante in dem Ausdruck für die magnetische Drehun Polarisationsebene des Lichtes, die Frage zu entscheiden, ob Constanten von der Feldstärke wirklich unabhängig sind nicht. Die magnetische Susceptibilität $\varkappa$ hängt mit der Quincke gemessenen Gröfse k durch die Gleichung $k =$ (g = Beschleunigung der Schwere) zusammen, mit der magnetisirungsconstante μ Quincke's durch die Gleic $\mu = 1 + 4\varkappa\pi$. — Die experimentelle Anordnung der Ver beruht im Wesentlichen auf der Quincke'schen (S. 417 f.) Met — Zunächst ergab sich, dafs die Susceptibilität, die Verdet Constante und deren Quotient Ψ bei allen einfachen Fl keiten, den gelösten Salzen und den Gasen, wirklich con sind bis zu 12 500 $C.G.S$-Feldstärke der magnetisirenden K und vermuthlich noch weit darüber hinaus. Die nachfolg Tabelle enthält die zum Vergleich umgerechneten An Quincke's neben den Zahlen von du Bois; erstere sind kl was hauptsächlich daher rührt, dafs sie sich auf die Tempe 20° statt 15° beziehen.

Substanz	Na-Licht $\omega . 10^6$	Quincke $t = 20^0$		du Bois $t =$	
		D	$\varkappa . 10^6$	D	$\varkappa.$
H_2O	+ 3,77	0,9983	— 0,815	0,9992	—
C_2H_6O	+ 3,30	0,7929	— 0,660	0,7963	—
$C_4H_{10}O$	+ 3,15	0,7152	— 0,607	0,7250	—
CS_2	+ 12,22	1,2644	— 0,724	1,2692	—
O_2; 1 Atm.	+ 0,00179	—	—	0,00135	+
Luft; 1 Atm.	+ 0,00194	—	—	0,00123	+

[1]) Ann. Phys. [2] 35, 137.

Mit den von Wähner (S. 419) erhaltenen Werthen sind demnach diejenigen von du Bois so wenig zu vereinigen, wie die Quincke-schen; der Unterschied beträgt ca. 30 Proc. Die Berufung auf Schuhmeister seitens Wähner's wird als nicht beweiskräftig abgelehnt.

Bezüglich eines Nachtrages von A. von Ettingshausen [1]) zu Seiner Abhandlung über eine neue *polare Wirkung des Magnetismus auf die galvanische Wärme* [2]) und einiger neuer Versuche über den *Einfluſs magnetischer Kräfte auf die Art der Wärmeleitung in Wismuth* [3]), welche anläſslich der Untersuchungen von Righi [4]), Leduc [5]) und Grimaldi [6]) unternommen wurden, muſs auf die Originale verwiesen werden.

A. von Ettingshausen und W. Nernst [7]) besprachen in einer Abhandlung über das *thermische und galvanische Verhalten einiger Wismuth-Zinn-Legirungen im magnetischen Felde* eine Reihe von Versuchen, welche zunächst darauf abzielten, Ihrer Annahme, daſs das Hall'sche Phänomen mit den thermoëlektrischen Eigenschaften der Substanzen in naher Beziehung stehe, eine experimentelle Grundlage zu geben, wobei die Wismuth-Zinn-Legirungen als Untersuchungsobjecte gewählt wurden, weil Zusätze von Zinn zu Wismuth dessen thermoëlektrische Stellung bedeutend verändern. Ferner wurden an diesen Legirungen die thermomagnetischen Effecte, welche früher nur an einigen Metallen bestimmt worden waren [8]), und die Temperaturdifferenzen, die an den Rändern der von einem galvanischen Strome durchflossenen Platten auftreten, gemessen, um einen Zusammenhang dieser Erscheinungen unter einander oder mit der Hall'schen Drehung oder mit der scheinbaren Widerstandsänderung im Magnetfelde zu entdecken. Die Versuchsergebnisse bestätigten die Beziehung zwischen dem Hall'schen Phänomen und dem thermoëlektrischen Verhalten nicht in der erwarteten Weise; es wurde nur constatirt, daſs Zusätze von Zinn zu Wismuth auch das Drehungsvermögen

---

[1]) Ann. Phys. [2] 33, 126. — [2]) JB. f. 1887, 296. — [3]) Ann. Phys. [2] 33, 129. — [4]) JB. f. 1887, 298. — [5]) Daselbst, S. 297. — [6]) Daselbst, S. 294. — [7]) Ann. Phys. [2] 33, 474; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 787. — [8]) JB. f. 1886, 256; f. 1887, 296, 297.

stark beeinflussen. Dagegen scheint zwischen der Gröſse der transversalen thermomagnetischen Kraft und der bei derselben Feldstärke auftretenden galvanomagnetischen Temperaturdifferenz der Plattenränder eine nähere Beziehung zu bestehen.

H. A. Rowland und L. Bell [1]) haben die zuerst von J. Remsen [2]) beobachtete *Einwirkung eines Magnetfeldes auf chemische Vorgänge* einer systematischen Untersuchung unterzogen. Sie kitteten zwei *Eisen*- oder *Stahl*drähte von 1 mm Dicke und 10 mm Länge neben einander in ein isolirendes Medium, entblöſsten das Ende des einen und spitzten es zu, während der andere Draht nur an einer Seite freigelegt wurde. Dann wurden die Drähte mit einem Galvanometer verbunden und in einem kleinen Becher, der zur Aufnahme von Flüssigkeiten dienen sollte, zwischen die Pole eines starken Elektromagneten gebracht, so daſs sie in die Richtung der Kraftlinien zu liegen kamen. Im Augenblick der Erregung des Elektomagneten schlug die Nadel lebhaft aus und zeigte einen Strom an, wie wenn der gespitzte Draht durch Kupfer, der andere durch Zink ersetzt würde. Gewöhnlich ging die Nadel darauf langsam in die Ruhelage zurück und überschritt diese sogar, einen Strom in entgegengesetzter Richtung anzeigend. Das Hauptgewicht wurde indessen auf die „Schutzwirkung" des Magnetfeldes, welche die Corrosion in der Nähe der Enden der Eisendrähte beeinfluſst, gelegt, und eine Reihe von Flüssigkeiten, welche auf das Eisen chemisch einwirken, wurden besonders mit Rücksicht auf diese Einwirkung untersucht. Auch wurden analoge Erscheinungen an anderen magnetischen Metallen, nämlich an Drähten von *Nickel* und *Kobalt*, nachgewiesen, die indessen nur bei wenigen Flüssigkeiten auffällig genug waren. Immer wurde der stärkste Effect bei Anwendung solcher Flüssigkeiten erhalten, welche keine Wasserstoffentwickelung geben. Dabei macht sich die Schutzwirkung in der Weise geltend, daſs die Flüssigkeiten das magnetische Metall am wenigsten an Spitzen und Ecken, am stärksten an gröſseren Flächen angreifen. Dies soll dadurch erklärt werden, daſs die der chemischen Ein-

---

[1]) Phil. Mag. [5] **26**, 105; Sill. Am. J. [3] **36**, 39. — [2]) JB. f. 1881, 10[illegible]

wirkung entsprechende Arbeit an der Spitze einen gröfseren Werth hat. — Den Gesichtspunkten, welche E. L. Nichols bei ähnlichen Versuchen zur Erklärung herbeigezogen hat[1]), wird am Schlufs der Abhandlung widersprochen.

Optisch-chemische Untersuchungen.

Fr. Schmidt und Hänsch[2]) construirten für Vorlesungsdemonstrationen eine *optische Bank* mit Nebenapparaten, welche die objective Darstellung der Polarisationserscheinungen und der *Spectralanalyse* gestatten, nach den Angaben von Paalzow.

W. de W. Abney und Festing[3]) geben einen Auszug aus Untersuchungen über die *Messung von reflectirten Farben* mit Hülfe eines von Ihnen construirten Farben*photometers*.

E. Wiedemann und J. B. Messerschmidt[4]) haben mit Rücksicht auf die Deutung der Phosphoroskopversuche, bei denen eine Lichterscheinung von periodisch wechselnder Intensität beobachtet wird, die Gültigkeit des von Talbot herrührenden Satzes geprüft, dafs ein periodisch wiederholter Reiz eine continuirliche und von der Periode unabhängige Lichtempfindung hervorruft, wenn die Periode kurz genug ist. Sie fanden mit Hülfe von rotirenden Scheiben, welche das Licht durch Ausschnitte oder Löcher gehen liefsen, und ähnlichen Vorrichtungen diesen Satz bestätigt.

H. Wild[5]) gab eine ausführliche Beschreibung eines für technische Zwecke eingerichteten *Polarisationsphotometers*.

A. Hascheck[6]) theilte einige Messungen von *Brechungsexponenten trüber Medien* mit, welche auf verschiedene Arten dargestellt wurden. Durch Auflösen von *Harzen* (Mastix, Guajac, Schellack) in Alkohol und Einträufeln dieser Lösung in Wasser

---

[1]) JB. f. 1886, 287. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 12, 251. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 44, 237; Chem. News 58, 10. — [4]) Ann. Phys. [2] 34, 463. — [5]) N. Petersb. Acad. Bull. 32, 193. — [6]) Wien. Akad. Ber. (II a.) 97, 958; Monatsh. Chem. 9, 900.

wurde eine sehr feine Emulsion erhalten; eine andere Art vo Emulsion wurde durch Kochen von Filtrirpapier oder Leinwan in Schwefelsäure, eine dritte durch Schütteln von Olivenöl i schwacher Sodalösung hergestellt. Es wurden sowohl die Brechungs exponenten der Emulsionen als auch die der Flüssigkeiten, i denen die Partikelchen emulgirt wurden, gemessen, und es ergal sich, daſs bei allen Emulsionen der Brechungsexponent bedeuten gröſser war, als der der zugehörigen Flüssigkeit. Dieses Resulta wird auf eine Verzögerung der Lichtgeschwindigkeit durch di emulgirten Partikel zurückgeführt.

A. Kundt[1]) hat die Bestimmung der *Brechungsexponente von Metallen* nach der Methode der prismatischen Ablenkun ermöglicht, indem Er, frühere Erfahrungen über die Herstellun sehr dünner Metallschichten verfolgend, den Versuch, sehr spitz noch hinreichend durchsichtige Prismen von Metall anzufertige mit Glück ausführte. Der gröſste Theil dieser Prismen wurd elektrolytisch auf platinirtem Glas niedergeschlagen, indem dies horizontal gelegt und eine vertical stehende Elektrode des niede zuschlagenden Metalls darauf gestellt wurde, jedoch so, daſs kein directe Berührung stattfand, während die elektrolytische Flüssig keit in einer capillaren Schicht zwischen die Winkel gebrach wurde. Auch auf chemischem Wege durch Reduction wurde *Silber*prismen erzeugt; *Platin* muſste von einem elektrisch glühen den Draht zerstäubt werden; endlich wurde die Zerstäubun einer Kathode im Vacuum zuweilen benutzt. — Die sehr klein brechenden Winkel und die Ablenkungen des Lichtes wurden m Hülfe eines groſsen Meyerstein'schen Spectrometers bestimm als Lichtquellen dienten Sonnen- oder elektrisches Licht. Di mittleren Brechungsexponenten von sieben Metallen und überdi für sechs derselben der Sinn und ungefähre Betrag oder di Dispersion konnten mit diesen Hülfsmitteln bestimmt werden.

---

1) Berl. Akad. Ber. 1888, 255; Ann. Phys. [2] **34**, 469; Phil. Mag. [**26**, 1; Arch. ph. nat. [3] 20, 37.

Zusammenstellung der Mittel für *n*.

	Roth	Weifs	Blau		Roth	Weifs	Blau
Silber	—	0,27	—	Eisen	1,81	1,73	1,52
Gold	0,38	0,58	1,00	Nickel	2,17	2,01	1,85
Kupfer	0,75	0,65	0,95	Wismuth . . .	2,61	2,26	2,13
Platin	1,76	1,64	1,44				

Es geht hieraus hervor, dafs die Geschwindigkeit des Lichtes im *Silber* nahezu viermal so grofs ist als im Vacuum. Die Dispersion des Silbers ist jedenfalls gering. Auch in *Gold* und *Kupfer* ist die Lichtgeschwindigkeit gröfser als im Vacuum, die Dispersion normal. In allen anderen untersuchten Metallen ist dagegen die Dispersion stark anomal. — Sehr bemerkenswerth ist eine Beziehung, welche zwischen den *Brechungsexponenten* und dem *Leitungsvermögen* der Metalle für *Elektricität* und *Wärme* besteht. Setzt man die Geschwindigkeit des rothen Lichtes im Silber gleich 100, so erhält man für die anderen Metalle die folgenden Zahlen:

Silber	Gold	Kupfer	Platin	Eisen	Nickel	Wismuth
100	71	60	15,3	14,9	12,4	10,3

Diese Werthe fallen in die Grenzen der Werthe für das galvanische Leitungsvermögen, wenn man dieses für Silber ebenfalls gleich 100 setzt; nur *Wismuth* macht eine Ausnahme und der Werth für Kupfer erscheint etwas zu klein. Die obigen Zahlen lassen vermuthen, dafs das galvanische Leitungsvermögen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Lichtwellen grofser Oscillationsdauer in den Metallen proportional sei.

Derselbe [1]) geht in einer zweiten Abhandlung über die *Aenderung der Lichtgeschwindigkeit in den Metallen mit der Temperatur* von dem Gedanken aus, dafs die vermuthete Beziehung zwischen dem Brechungsexponenten und der galvanischen

---

[1]) Berl. Akad. Ber. 1888, 1387.

Leitungsfähigkeit sich auch in der Aenderung dieser Gröfsen mit der Temperatur äufsern müsse und daher durch Aufsuchung des Temperaturcoëfficienten für den Brechungsindex zu bestätigen sein werde. Bekanntlich haben die gut leitenden Metalle alle fast den gleichen Temperaturcoëfficienten für das galvanische Leitungsvermögen, nämlich 0,0037, welche Zahl nahezu den Ausdehnungscoëfficienten der Gase proportional ist, woraus Clausius folgerte, dafs umgekehrte Proportionalität zwischen dem Leitungsvermögen und der absoluten Temperatur bestehe. Nun ist es Kundt gelungen, durch Untersuchung Seiner Metallprismen festzustellen, dafs der Temperaturcoëfficient für den Brechungsexponenten, also die Gröfse β in der Relation $n_{t'} = n_t [1 + \beta (t' - t)]$, ebenfalls nicht weit verschieden von 0,0037 sein kann, woraus dann folgt, dafs auch die Lichtgeschwindigkeit in den Metallen der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist. — Um die Metallprismen erhitzen zu können, wurden sie in einem allseitig geschlossenen Kästchen aus dicken Kupferplatten, welches an zwei gegenüber liegenden Seiten Glasfenster aus planparallelen Platten hatte und durch dessen Deckel zwei Thermometer in das Innere gingen, auf den Tisch des Spectrometers gebracht und das Kupferkästchen durch zwei kleine Gasflammen erwärmt. Es wurde dann der Brechungsexponent nach der Ablenkungsmethode wie früher bestimmt und zwar zweimal, bei der Temperatur des Zimmers und bei Erwärmung auf 100 bis 120°.

J. Chappuis und Ch. Rivière[1]) geben in einer Abhandlung über das *Brechungsvermögen der Gase, verglichen mit ihrer Zusammendrückbarkeit*, ausführliche Mittheilungen über die Versuchsanordnungen und Mefsmethoden, sowie über die Resultate Ihrer Untersuchungen, welche bereits nach Anzeigen in den Compt. rend. besprochen worden sind[2]). Einige der mitgetheilten Constanten erhalten kleine Correctionen.

Ch. Soret hat frühere Untersuchungen[3]) über die *Refraction*

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 14, 5. — [2]) JB. f. 1886, 289, 290. — [3]) Arch. ph. nat. [3] 20, 517.

nd *Dispersion krystallisirter Alaune* weiter ausgedehnt und abschlossen [1]). Die Brechungsindices ändern sich in sehr regelmäfsiger Weise um nahezu gleiche Beträge, wenn bei Alaunen mit emselben Erdmetalle der zweite Component wechselt, wie aus ler nachfolgenden Tabelle hervorgeht, welche die Indices für len Strahl *D* enthält.

	NH_4	K	Rb	Cs	Tl
Al . . .	1,4594	1,4564	1,4566	1,4586	1,4975
In . . .	1,4664	—	1,4638	1,4652	—
Ga . . .	1,4683	1,4653	1,4658	1,4649	1,5066
Cr . . .	1,4842	1,4814	1,4815	1,4810	1,5228
Fe . . .	1,4846	1,4817	1,4823	1,4838	1,5236.

E. Wilson [2]) will als *Gesetz der Dispersion* die Formel $\frac{v}{V} = \left(a + b\lambda + \frac{c}{\lambda}\right)e^{-\frac{h}{\lambda_4}}$ angesehen wissen, in welcher *v* die ichtgeschwindigkeit im brechenden Mittel, *V* diejenige im Vacuum ist und *a*, *b*, *c*, *h* Constanten bedeuten, weil Beobachtungen von Langley und Anderen dieser Beziehung Genüge eisten.

C. Pulfrich [3]) untersuchte die *Lichtbrechungsverhältnisse des Eises und des unterkühlten Wassers*, um die für die theoretische Optik, besonders die Theorie der Refractionsconstanten wichtige Frage, ob der Dichtigkeitscurve des Wassers, welche bei 4° in Maximum hat und bei Unterkühlung bis — 10° schnell abfällt, ein ähnlicher Verlauf der Curve der Brechungsexponenten entspricht, zu entscheiden. Es gelang, die älteren auf den Verlauf der Brechung gerichteten Untersuchungen von Rühlmann und Damien [4]) dadurch zu ergänzen resp. zu berichtigen, dafs ein Maximum auch des Brechungsexponenten des Wassers nachgewiesen wurde. Dasselbe liegt bei — 1° bis — 2°, und nimmt unterhalb dieser Temperatur der Brechungsexponent wieder schnell ab. — Des Weiteren hat Pulfrich die beiden Hauptbrechungsexponenten des Eises mit Hülfe Seines Total-

---

1) JB. f. 1884, 285. — 2) Phil. Mag. [5] 26, 385. — 3) Ann. Phys. [2] I, 326. — 4) JB. f. 1881, 110 f.

reflectometers bestimmt und für die Linie D den Wer $n_e = 1{,}31041$, $n_o = 1{,}30911$ gefunden [vgl. die Bestimmung von Reusch[1]) und G. Meyer[2])].

L. Zehnder[3]) hat den *Einflufs des Druckes auf d Brechungsexponenten des Wassers* für Natriumlicht untersuc und besonders Sein Augenmerk darauf gerichtet, Versuch bedingungen zu schaffen, welche eine gröfsere Genauigkeit d Bestimmungen ermöglichen, als die von Quincke[4]) getroffene Wie bei Diesem wurde die Untersuchung mit Hülfe eine Jamin'schen Interferentialrefractors geführt. — Auf die erha tenen Resultate wurden die drei bekannten Formeln für d Brechungsvermögen angewendet und es fand sich, dafs die Form $(n - 1)/d =$ const. denselben hinreichend gut entsprach, wä rend die Formeln $(n^2 - 1)/d =$ const. und $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ $=$ const. Werthe des Compressibilitätscoëfficienten ergeben, welch mit der Erfahrung nicht übereinstimmen.

E. Ketteler[5]) veröffentlichte Grundzüge einer *neuen Theor der Volum- und Refractionsäquivalente*, welche sich zunächst a die aus Versuchen von Wüllner[6]) und Rühlmann und a neuen Arbeiten von C. Knops[7]) und R. Weegmann[8]), sow aus Ketteler's eigenen Experimentaluntersuchungen über d *Refractionsvermögen der Flüssigkeiten zwischen sehr entfern Temperaturgrenzen*[9]) zur Evidenz gebrachte Thatsache hält, da die sämmtlichen einconstantigen Ausdrücke, welche man bish für die Beziehung zwischen Brechungsexponent und Dichtigk aufgestellt hat, den Beobachtungen nicht genügen. Von de neuen Thatsachenmaterial werden wir nur Einzelnes anführe können. Aus Ketteler's Arbeit geht z. B. hervor, dafs d Lorenz'sche Ausdruck für das Refractionsvermögen $R = (n^2 - 1)$ $(n^2 + 2)d$ auch nicht einmal näherungsweise constant bleibt b Dichtigkeitsänderungen durch Temperaturerhöhung, wie die fo

---

1) JB. f. 1864, 126. — 2) JB. f. 1887, 341. — 3) Ann. Phys. [2] 34. 9 — 4) JB. f. 1883, 234. — 5) Zeitschr. phys. Chem. 2, 905. — 6) JB. f. 18 111. — 7) Ann. Chem. **248**, 175; Chem. Centr. 1888, 464 (Ausz.). 8) Zeitschr. phys. Chem. 2, 218, 257. — 9) Ann. Phys. [2] **33**, 353, 5 **35**, 662.

enden Werthe für *Wasser*, *Alkohol* und *Schwefelkohlenstoff*, die ich auf Natriumlicht beziehen, zeigen:

Wasser, bei 0° 0,20635, bei 100° 0,20602
Alkohol, bei — 8° 0,28060, bei 76° 0,28116
Schwefelkohlenstoff, bei — 20° 0,27885, bei 40° 0,28189.

Da die Lorenz'sche Formel auf die Beobachtungen von Knops, welche die *Molekularrefraction der Isomerien Fumar-Maleïnsäure, Mesacon-Citracon-Itaconsäure und des Thiophens* betreffen, ebenfalls nicht pafst, hat Dieser versucht, in dem Ausdruck $(n^2 - 1)/(n^2 + x)d$ die Variabeln x zu bestimmen, welche anstatt der Lorenz'schen Zahl 2 in die Formel $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)d$ eingeführt, den Beobachtungen entsprechen würde. In gleicher Weise ist später auch Weegmann, der die *Molekularrefraction gebromter Aethane und Aethylane* untersucht, verfahren. Sie fanden Werthe, die 3 häufig übersteigen, ja den Werth 4,8 erreichen, wie aus einer später mitzutheilenden Tabelle hervorgeht. Knops fand im Allgemeinen, Weegmann immer, dafs der aus der n-Formel sich ergebende Ausdruck mit wachsender Temperatur abnimmt, während der nach der n^2-Formel abgeleitete im gleichen Falle wächst. — Ketteler stellt nun auf theoretischer Basis eine neue Formel für das Refractionsvermögen auf, welche eine zweite Constante β neben der Refractionsconstante M enthält: $(n^2 - 1)(v - \beta) = M$. In derselben bedeutet $v = 1/d$ das Volumen der Masseneinheit der lichtbrechenden Substanz; β charakterisirt sich ebenfalls als ein Volumen und soll aufgefafst werden als das Eigenvolumen dieser Substanz, zu welchem dieselbe bei unendlich grofsem Druck conprimirt werden könnte; die Differenz $(v - \beta)$ stellt sich hiernach als das Volumen des intramolekularen Aethers dar. Denkt man sich die Formel auf ein sehr verdünntes Gas bezogen, so ist das scheinbare Volum v desselben grofs gegen das Eigenvolum β der ponderablen Gasmoleküle, so dafs v statt $v - \beta$ gesetzt werden kann; in diesem Falle wäre also die alte Newton'sche Formel die richtige. Der Lorenz'schen Formel entspräche es, wenn man für alle Substanzen $^1/_3\, M = \beta$ setzen würde. — Um die neue Constante β für irgend eine Substanz zu berechnen, hat man dieselbe Dich-

tigkeitsänderungen zu unterwerfen (durch Temperaturänderung oder Druck), das Volumen v in zwei Stadien und die zugehörigen Brechungsexponenten genau zu bestimmen und dann M aus den so zu erlangenden zwei Gleichungen zu eliminiren. So wurde z. B. gefunden für β bei

	Nach Wüllner (Temperaturänd.)	Ketteler (Temperaturänd.)	Zehnder[1]) (Druckänd.)	Quincke[2]) (Druckänd.)
Wasser	—	0,16	0,116	0,12
Alkohol	0,170	0,200	—	0,16
Schwefelkohlenstoff	0,186	0,175	—	0,18

Ist die Volumgröfse β für irgend eine Flüssigkeit bestimmt, so läfst sich die Constante für eine andere Flüssigkeit auch durch Anwendung des Mischungsverfahrens und Bestimmung der Brechungsindices mehrerer Mischungen ableiten, wie Ketteler theoretisch zeigt und mit Beispielen belegt. — Die Ketteler'sche Formel läfst sich auf die Form bringen

$$\frac{n^2-1}{n^2+\left(\frac{M}{\beta}-1\right)}\,v=\beta \text{ oder } \frac{n^2-1}{n^2+x}\,v=\beta, \text{ wenn } \frac{M}{\beta}-1=x$$

gesetzt wird. Nun haben Knops und Weegmann (l. c.) für eine Reihe von Substanzen die Constante β und die Gröfse x bestimmt; aus ihren Daten liefs sich dann die Constante M berechnen. Die folgende Tabelle zeigt, dafs Ketteler berechtigt war, für zehn Präparate Weegmann's mit den chemischen Formeln $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_4Br_2$, $C_2H_2Br_4$, $C_2H_2Br_2$, C_2HBr_3, $C_2H_3Br_3$, C_2H_5Br einen Mittelwerth für $x = 3{,}5$ anzunehmen und zur Grundlage einer weitergehenden Betrachtung zu machen.

---

1) Vgl. oben, S. 428. — 2) JB. f. 1883, 234.

Beobachter: Knops	M	β	x	Beobacht.: Weegmann	M	β	x
...lin	1,081	0,255	3,230	Anilin	1,115	0,232	3,796
...phen	0,948	0,222	3,274	Benzol	1,085	0,263	3,126
...arsäure-Aethyläther	0,856	0,149	4,761	Aethylenchlorid	0,701	0,150	3,663
...einsäure-Methyläther	0,762	0,156	3,878	Aethylidenchlorid . . .	0,696	0,156	3,455
...leinsäure-Aethyläther	0,796	0,190	3,763	Aethylenbromid	0,462	0,118	2,914
...leinsäure-Propyläther	0,860	0,173	3,976	Aethylidenbromid . . .	0,483	0,109	3,451
...consäure-Methyläth.	0,824	0,149	4,513	Acetylentetrabromid . .	0,436	0,075	3,440
...consäure-Aethyläth.	0,873	0,155	4,795	Acetylidentetrabromid .	0,419	0,091	3,580
...raconsäure-Methyläth.	0,792	0,172	3,620	Acetylendibromid . . .	0,478	0,102	3,661
...raconsäure-Aethyläth.	0,836	0,170	3,920	Tribromäthylen	0,432	0,096	3,487
...raconsäure - Anhydrid	0,748	0,155	3,836	Vinyltribromid	0,437	0,098	3,454
...consäure - Aethyläther	0,807	0,196	3,116	Aethylbromid	0,560	0,138	3,073

Unter der Annahme $x = 3{,}5$ berechnete Ketteler aus Weegmann's Resultaten „*Volumäquivalente*" für die Grundstoffe H, C, Br, Cl, N, indem Er mit diesem Namen das Product aus dem Molekulargewicht P eines Stoffes und seiner Volumconstanten β belegte und annahm, daſs das Volumäquivalent einer Verbindung gleich der Summe der mit den entsprechenden Molekularzahlen multiplicirten Volumäquivalente der einzelnen Bestandtheile sei. Auf Grund dieser Hypothese wurden die Constanten $P_1\beta_1$, $P_2\beta_2$ ... der Grundstoffe abgeleitet durch Berechnung aus einer Reihe Gleichungen von der Form $P\beta = m_1P_1\beta_1 + m_2P_2\beta_2 + \ldots$. Die gefundenen Volumäquivalente sind: H = 0,29, C = 3,15, Br = 6,25, Cl = 3,93, N = 1,65. Mit Hülfe derselben wurden rückwärts die β für Alkohol und Benzol berechnet, Alkohol = 0,207 (beob. 0,200), Benzol = 0,265 (beob. 0,263). — Als *Refractionsäquivalent* definirt Ketteler, entsprechend den Volumäquivalenten, das Product aus dem Molekulargewicht und der Refractionsconstante M, also PM; auch machte Er den Versuch, auf Grund ähnlicher Annahmen wie bei den Volumäquivalenten für die Grundstoffe die Refractionsäquivalente zu bestimmen, wobei H = 1,0, C = 13,3, Br = 29,4 gefunden wurde. — Gröſseres Zahlen-

material zum Belege der neuen Anschauungen soll demnächst veröffentlicht werden. Schon jetzt ist indessen der Vorzug der neuen Formeln nicht zu verkennen, da sie, ohne zu gewagten Hypothesen die Zuflucht zu nehmen, wenigstens die Möglichkeit gewähren, bisher unlösbar erscheinende Fragen zu beantworten. So ist im Licht der älteren Betrachtungen es unerklärlich, dafs für Isomerien und für anisotrope Medien thatsächlich verschiedene Refractionsconstanten gefunden werden, während jetzt die Abhängigkeit der Constanten M von physikalischen Kräften denkbar ist, wenn β auch blofs von chemischen Kräften abhängig wäre. — Das Ergebnifs, welches die in den Annalen der Physik veröffentlichte Experimentaluntersuchung lieferte, fafst Ketteler dahin zusammen, dafs 1. der theoretische Coëfficient β durch die Druckversuche Zehnder's und Quincke's (l. c.) seine experimentelle Begründung gefunden und principiell durch derartige Versuche am sichersten zu bestimmen ist, 2. dafs die Refraction des Schwefelkohlenstoffs nahezu dem neuen Gesetz der Molekularrefraction folgt, 3. dafs dagegen die Dispersion $[(n_\alpha^2-1)/(n_\beta^2-1)-1]$ mit zunehmender Verdünnung abnimmt, 4. dafs diese Abnahme sich am naturgemäfsesten durch eine der Dichtigkeit proportionale Verschiebung des Absorptionsmaximums erklärt, und 5. dafs die gemachten Annahmen die Temperaturcoëfficienten für alle Temperaturen und Wellenlängen einheitlich zu berechnen gestatten.

J. W. Gibbs [1]) entscheidet sich in einer Vergleichung der elastischen und „elektrischen“ (elektromagnetischen) Lichttheorien in Beziehung auf das Gesetz der *Doppelbrechung und die Dispersion* für die letztere. Die Abhandlung giebt vorwiegend mathematische Entwickelungen.

B. Blondlot [2]) beschreibt in einer Mittheilung über *diëlektrische Doppelbrechung* Untersuchungen über die Frage, ob die Doppelbrechung des Diëlektricums eines Condensators gleichzeitig mit der Ladung erfolgt und aufhört, oder nicht. Er schliefst aus zu näherer Berichterstattung nicht geeigneten Versuchen,

---

1) Sill. Am. J. [3] 35, 467. — 2) Compt. rend. 106, 349.

dafs die Verzögerung der Doppelbrechung höchstens $^1/_{40000}$ Secunde betragen kann.

Die Darlegungen Ch. Soret's[1]) über die *Messung der Brechungsexponenten zweiaxiger Krystalle* durch Beobachtung der Grenzwinkel der totalen Reflexion an beliebigen Flächen gestatten ihres vorwiegend theoretischen Charakters wegen keinen brauchbaren Auszug.

P. Drude[2]) fand in einer Untersuchung der *Lichtreflexion am Antimonglanz* die auf Grund der Voigt'schen Lichttheorie für Krystalle entwickelten Formeln mit der Beobachtung im Einklang. Die Brechungsexponenten für Natriumlicht wurden bestimmt in Richtung der Vertical- resp. Brachyaxe zu 5,17 und 4,49; die Absorptionscoëfficienten zu 0,740 und 0,795.

Nach M. Schuster's[3]) Angaben über das *optische Verhalten des Fruchtzuckers* krystallisirt derselbe rhombisch. Die Axenebenen für Roth und Blau sind gekreuzt, so dafs der Krystall für gelbe Strahlen sich wie ein einaxiger verhält; es tritt dies um so mehr hervor, als der Winkel der optischen Axen überhaupt klein ist.

J. Kerr's[4]) Experimente über die *Doppelbrechung gespannten Glases* sind ihrer vorwiegend auf theoretisch-physikalische Gesichtspunkte gehenden Richtung wegen zur Besprechung nicht geeignet.

V. v. Ebner[5]) giebt in einer Arbeit über das *optisch-anomale Verhalten des Kirschgummis und des Traganths gegen Spannungen* Experimente an, welche die früher von Ihm vertretene, von Schwendener bestrittene Auffassung bestätigen, dafs die genannten Substanzen zu denjenigen gehören, welche in Beziehung auf die Doppelbrechung des Lichtes bei Druck und Zug optisch entgegengesetzt reagiren wie Glas, wenn sie in Membranform oder sonst wie im Zustande eines festen, elastischen Körpers vorliegen.

---

[1]) Arch. ph. nat. [3] 20, 268; Compt. rend. 107, 176, 479. — [2]) Ann. Phys. [2] 34, 489. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 12, 252. — [4]) Phil. Mag. [5] 26, 321. — [5]) Wien. Akad. Ber. (IIa.) 97, 39.

G. Meslin[1]) mafs die Phasendifferenzen, welche beim *Durchgange des Lichtes durch dünne Metallschichten* zwischen den beiden Componenten des Stahles, die in respective senkrecht zu der Einfallsebene polarisirt werden; die Ergebnisse bestätigen die älteren diesbezüglichen Beobachtungen Quincke's.

H. W. Vogel[2]) beschreibt einige *Hülfsmittel für spectroskopische Arbeiten.* Um ein Metallsalz in der Bunsen'schen Flamme zu verflüchtigen, wird eine Lösung desselben in einem schwer schmelzbaren Reagensglase erhitzt, durch welches das Gas geleitet wird, ehe es zum Brenner gelangt. — Eine zweite Notiz betrifft den spectralanalytischen Nachweis von *Chromaten*, die wegen Beimischung fremder färbender Substanzen die charakteristische gelbe Färbung nicht erkennen lassen. Die Substanz soll in Chromoxychlorid übergeführt werden, welches einen braunen Dampf giebt und bei der oben beschriebenen Behandlung im Violett zahlreiche leuchtende Bänder zeigt. — Eine schwach absorbirende Flüssigkeit soll man in einem vertical gestellten Reagensglase untersuchen; um der Linsenwirkung des Bodens zu begegnen, stelle man das Röhrchen in ein zweites, das etwas weiter ist, und schütte ein wenig von der Flüssigkeit in dieses.

A. S. Herschel[3]) erstattete einen Bericht über die von P. Smith mit einem Satz von *Schwefelkohlenstoffprismen* erreichten Resultate. Es ist eine solche Auflösung des Spectrums erreicht worden, dafs beispielsweise der Mafsstab der Darstellung für das Spectrum des Kohlenoxyds der zwanzigfache der Angström-Thalén'schen Darstellung ist, so dafs die beiden *D*-Linien im Abstande von 4 Zoll erscheinen und das ganze Spectrum eine Länge von 220 Fufs einnimmt.

B. Burbank[4]) ist es gelungen, mit Hülfe der Sensibilisirung von Trockenplatten durch Eosin eine *Photographie des wenigst brechbaren Theiles des Sonnenspectrums* zu erhalten, welche bis zur Wellenlänge $\lambda = 990\,\mu\mu$ geht.

---

[1]) Compt. rend. **106**, 197. — [2]) Ber. 1888, 2029. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 12, 336. — [4]) Phil. Mag. [5] 26, 391; Chem. News **58**, 311.

S. P. Langley[1]) ist es gelungen, die bolometrische Unter-
ıchung des *Sonnen- und Mondspectrums* im Infraroth soweit
ıszudehnen, dafs das Spectrum nunmehr die zwanzigfache Länge
ines sichtbaren Theiles erreicht und bis zu Wellenlängen von
018 mm geht, welche Wellenlängen etwa den von schmelzendem
is ausgesendeten Strahlen zukommen. — Die Vertheilung der
nergie und Absorptionsbanden in den neu untersuchten Gebieten
statten, wichtige Schlüsse auf die Verhältnisse der Absorption
der Erdatmosphäre zu ziehen.

E. F. J. Love[2]) will die Gaufs'sche Fehlertheorie an-
wendet wissen auf die Messungen einer und derselben Linie
verschiedenen Spectren, welche als die Messungen eines und
sselben Phänomens aufzufassen seien, wenn die Spectrallinie
den verschiedenen Beobachtungen auf dieselbe Ursache zurück-
führen ist, wie es z. B. der Fall ist bei den Linien im Spectrum
nes in der Sonne vorhandenen Metalldampfes und den coïn-
lirenden Linien im Sonnenspectrum. Eine methodische *Unter-
heidung der wirklichen von zufälligen Coïncidenzen zwischen
nien verschiedener Spectra* soll also darauf begründet werden,
fs man die Abweichungen zwischen den Beobachtungen als zu-
llige Beobachtungsfehler behandelt und etwa eine Fehlercurve
nstruirt mit der Abweichung als Abscisse und der Anzahl der
obachtungen dieses Fehlers als Ordinate. Wenn diese Curve
r Gaufs'schen Fehlercurve nicht gleicht, so war die Voraus-
tzung falsch und die Spectrallinien haben verschiedenen Ursprung.
ove hat nach diesen Gesichtspunkten einige Constructionen
ırchgeführt, welche die Anwesenheit von *Cer* auf der *Sonne*
ahrscheinlich machen, die von Grünwald[3]) aufgestellten Be-
ehungen zwischen dem *Wasserstoff-* und dem Wasserspectrum
dessen nur bis zu einem gewissen Grade bestätigen.

H. Deslandres[4]) bestimmte die *Wellenlängen zweier rother
aliumlinien* zu 766,30 und 769,63, wenn D_2 die Wellenlänge
88,89 zukommt. Die Linien zeigen deutliche Umkehrungen und
ıtsprechen der von Mascart zu 768,13 bestimmten.

[1]) Phil. Mag. [5] 26, 505; Sill. Am. J. 36, 397. — [2]) Phil. Mag. [5]
, 1. — [3]) JB. f. 1887, 344. — [4]) Compt. rend. 106, 739.

Von E. Demarçay[1]) und Lecoq de Boisbaudran[2]) liegen Bemerkungen über einige *Spectrallinien des Goldes* vor.

G. D. Liveing und J. Dewar[3]) haben die mit ebenen und concaven (Rowland'schen) Gittern erzeugten *Spectren von Eisen und Cadmium* mit einander verglichen und die nach beiden Methoden bestimmten Wellenlängen der Spectrallinien in guter Uebereinstimmung gefunden. — Sie haben sodann das *Spectrum von Kobalt und von Nickel* studirt und 580 Linien des ersten, 408 des zweiten Metalls im Ultraviolett bestimmt. Es zeigen beide Spectra zwar einige Aehnlichkeit, jedoch keine so durchgreifende Beziehung, als nach der Stellung der beiden Metalle in chemischer Hinsicht zu erwarten wäre. — Eine Arbeit von J. Trowbridge und W. C. Sabine[4]) über das *utraviolette Spectrum von Metallen* können wir nur anführen, wie auch die Untersuchungen über das *Spectrum des Magnesiums* von Liveing und Dewar[5]).

Ueber A. Grünwald's[6]) Betrachtungen, das *Spectrum des Magnesiums und der Kohle* betreffend, haben wir bereits berichtet[7]).

Derselbe[8]) zieht aus Betrachtungen der arithmetischen Beziehungen gewisser Spectralliniengruppen im *Spectrum des Cadmiums* den Schlufs, dafs Cadmium eine zusammengesetzte Substanz sei, welche das primäre Element „*c*“ des Sauerstoffs und Magnesiums in zwei, und das Element „*b*“ des Wasserstoffs in vier verschiedenen Condensationszuständen enthält[9]).

Ueber K. Olszewski's[10]) Untersuchung des *Absorptionsspectrums von flüssigem Sauerstoff und verflüssigter Luft* haben wir bereits berichtet[11]).

Liveing und Dewar[12]) haben Untersuchungen über das *Absorptionsspectrum des Sauerstoffs* unter grofsem Druck aus-

---

[1]) Compt. rend. **106**, 1228. — [2]) Daselbst, p. 1229. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. **43**, 430 (Ausz.). — [4]) Phil. Mag. [5] **26**, 342; Chem. News **58**, 237, 247; vgl. hierzu W. N. Hartley, Chem. News **58**, 304. — [5]) Lond. R. Soc. Proc. **44**, 241. — [6]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **96**, 1154; Phil. Mag. [5] **25**, 343. — [7]) JB. f. 1887, 344. — [8]) Wien. Akad. Ber. (Abth. II b) **97**, 967; Monatsh. Chem. **9**, 956. — [9]) Vgl. JB. f. 1887, 344. — [10]) Ann. Phys. [2] **33**, 570. — [11]) JB. f. 1887, 348. — [12]) Phil. Mag. [5] **26**, 286; Chem. News **58**, 163.

eführt und die älteren diesbezüglichen Beobachtungen von goroff[1]) und Janssen[2]) bestätigt und erweitert. Um die ultraioletten Strahlen beobachten zu können, wurde die 165 cm lange tählerne Absorptionsröhre in geeigneter Weise durch Quarzenster geschlossen. Als Lichtquelle diente der elektrische lammenbogen. Bei 85 Atmosphären Druck wurden folgende anden beobachtet: 1. bei A des Sonnenspectrums eine sehr unkle, nach der Seite der gröfseren Brechbarkeit scharf begrenzte, durch eine Lichtlinie unterbrochene Bande; 2. eine viel chwächere ähnliche Bande bei B; 3. eine dunkle verwaschene ande von etwa $\lambda = 6360$ bis 6225 mit Maximum bei 6305; . eine noch dunklere Bande etwas oberhalb D, die mit einem charfen Rande bei $\lambda = 5810$ beginnt, schnell ein Maximum rreicht bei 5785 und dann langsam abblafst bis 5675; 5. eine chwache, schmale Bande im Grün bei $\lambda = 5350$; 6. eine starke erwaschene Bande im Blau von $\lambda = 4795$ bis 4750. — Photoraphien des Spectrums zeigten, dafs für violette und ultraviolette trahlen *Sauerstoff* durchlässig ist bis etwa $\lambda = 2745$; hinter 664 scheint alles Licht absorbirt zu werden. Bei späterem ersuche wurde eine Röhre von 18 m Länge benutzt, in welcher ei 90 Atmosphären Druck die durchstrahlte Sauerstoffmenge o viel betrug, wie in der Atmosphäre; die Banden erschienen ber viel stärker als die atmosphärischen. — Die Absorption des asförmigen Sauerstoffs entspricht im Allgemeinen derjenigen on verflüssigtem Sauerstoff nach Olszewski's[3]) Beobachtungen.

J. Janssen[4]) hat bei Beobachtungen des Sonnenspectrums uf dem Pic du Midi das von Ihm gefundene *Bandenspectrum es Sauerstoffs* nachweisen können, während bisher nur das Linienspectrum mit den Gruppen A, α, B erhalten worden war[5]). Nach Janssen's Absorptionsgesetz, welches die Absorption dem Producte aus der Schichtendicke und der Dichtigkeit proportional etzt, müfste dasselbe Spectrum durch eine Schicht flüssigen auerstoffs von 4 bis 5 mm Dicke sichtbar sein; thatsächlich

[1]) JB. f. 1885, 324. — [2]) JB. f. 1885, 324; f. 1886, 305. — [3]) JB. f. 887, 348. — [4]) Compt. rend. 106, 1118. — [5]) JB. f. 1885, 324; f. 1886, 305.

wurde es von Olszewski[1]) bei einer Schichtdicke von 7 mm beobachtet.

Derselbe[2]) hat schliefslich auch bei grofser Lufttrockenheit im October Beobachtungen 3000 m über Meer auf einer Höhe der Montblanc-Gruppe angestellt; hier verschwanden die Absorptionsbänder im zweiten Sauerstoffspectrum gänzlich und die Gruppen A, α, B verloren so sehr an Intensität, dafs der Schlufs, sie gehören der Erdatmosphäre an, gerechtfertigt erscheint.

H. W. Vogel[3]) hat neben einander auf Azalinplatten die Spectra der Bunsenflamme, der Cyanflamme, des elektrischen Bogenlichtes und des Kohlenoxyds bei kräftigen Entladungen photographisch aufgenommen, um die viel erörterte Frage, ob das *Cyanspectrum* dem reinen Kohlenstoff oder der Verbindung CN als solcher angehöre, zur Entscheidung zu bringen. Er folgert aus dem Ueberblick über Correspondenzen zwischen den Spectren, welche unter den verschiedensten Versuchsbedingungen erhalten wurden, dafs gewisse Liniengruppen, welche sich in dem Spectrum der Kohlenwasserstoffe der Bunsenflamme, im Cyanspectrum und im Spectrum des Kohlenoxyds übereinstimmend finden, dem reinen Kohlenstoff zukommen, und dafs das Cyanspectrum als ein vollständiges Kohlenstoffspectrum aufzufassen sei.

H. Deslandres[4]) erhielt durch eine Kohlenoxydentladungsröhre bei niederem Druck, als das gewöhnliche Swan-Spectrum in das von Ångström dem *Kohlenoxyd* zugeschriebene sichtbare Spectrum überging, im ultravioletten Theile ein aus zwei Gruppen bestehendes Bandenspectrum. Dies *ultraviolette Spectrum ist den Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs* gemeinsam; es zeigte sich sowohl bei Kohlensäure und Acetylen als auch bei Cyan, aber in diesem Falle mit Stickstoff- und Cyanbanden gemischt. — Es scheint also der Kohlenstoff das Auftreten des ultravioletten Bandenspectrums zu verursachen. — Deslandres untersuchte dieses auch mit Rücksicht auf arithmetische Beziehungen zwischen den Schwingungszahlen, welche den Linien und Banden entsprechen[5]).

---

[1]) Vgl. JB. f. 1887, 348. — [2]) Compt. rend. **107**, 672. — [3]) Berl. Akad. Ber. 1888, 523. — [4]) Compt. rend. **106**, 842. — [5]) Vgl. JB. f. 1887, 346.

Derselbe[1]) veröffentlichte eine ausführliche Abhandlung über die *ultravioletten Spectren der Metalloïde*, auf die wir ihres reichen und vielumfassenden Inhaltes wegen nur verweisen können. Es werden mit vielen und genauen Literaturangaben die Fortschritte, welche die Spectroskopie der ultravioletten Strahlen in Vervollkommnung ihrer Hülfsmittel und in Erweiterung ihrer Ziele und Anschauungsweisen gemacht hat, historisch und kritisch erörtert, im Anschlufs daran die Einrichtungen und Apparate, deren sich Deslandres bei Seinen im Titel genannten Untersuchungen bedient hat[2]), beschrieben, die Schlufsfolgerungen und theoretischen Aufstellungen, welche Er aus diesen Spectralstudien zog, dargelegt, und schliefslich eine Uebersicht und graphische Darstellungen einer Reihe von Spectren, welche bei geringer Dispersion erhalten wurden, gegeben.

G. D. Liveing und J. Dewar[3]) haben in einer Untersuchung des *Spectrums der Hydroxygengasflamme* die äufsersten ultravioletten, sehr schwachen Partien des Wasserspectrums photographiren können, als Sie nur ein Kalkspathprisma zur Zerlegung benutzten und die Expositionsdauer verlängerten. Ihre Zeichnung umfafst 780 Linien, bei denen die in Wellenlängen gemessenen Abstände innerhalb verschiedener Gruppen arithmetische Beziehungen erkennen lassen. Sie finden, dafs die von Deslandres (oben) behauptete Correspondenz zwischen den Linien A, α, B und entsprechenden Partien im Wasserspectrum keine vollkommene sei; dagegen haben Sie zahlreiche von Grünwald[4]) „berechnete“ Spectrallinien wirklich aufgefunden.

H. Ebert[5]) will den *Uebergang vom Bandenspectrum zum Linienspectrum* auf eine psychophysische Erscheinung zurückführen. Fr. Stenger hat die Erscheinung der „Nebelbande“, welche dem eigentlichen Leuchten glühender Körper vorausgehend auftritt, dadurch erklärt, dafs die Empfindungsschwelle nicht für alle Theile des Spectrums gleich tief liege[6]). Ebert

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 15, 5. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 319, 321; f. 1886, 304; f. 1887, 346; sowie das vorhergehende Referat. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 43, 347; Chem. News 57, 53. — [4]) JB. f. 1887, 344. — [5]) Ann. Phys. [2] 33, 136. — [6]) JB. f. 1887, 335.

hat den Schwellenwerth für die verschiedenen Theile untersucht und gefunden, dafs die geringste Lichtenergie für die Auslösung der Empfindung im Grün erfordert wird; darauf folgt Roth, dann Gelb, zuletzt Blau. Es soll nun kein specifischer Unterschied zwischen Banden- und Linienspectren bestehen, vielmehr ein helles Bandenspectrum durch blofses Abdunkeln mittelst eines vor den Spalt des Spectralapparates gesetzten Rauchglases in ein Linienspectrum übergeführt werden, indem die schwächer leuchtenden Partien der Banden mehr und mehr unter die Reizschwelle herabgedrückt werden.

Derselbe[1]) beschreibt in einer Mittheilung über den *Einflufs der Dicke und Helligkeit der strahlenden Schicht auf das Aussehen des Spectrums* Versuche, welche die Wüllner'sche Erklärung über die Ursache des Unterschiedes zwischen *Linien-* und *Bandenspectren* desselben Körpers, dafs nämlich Druck- oder diesen mehr oder weniger gleichwerthige Dickenänderungen der leuchtenden Gasschicht das Linienspectrum in ein Bandenspectrum überführen, widerlegen sollen. Den von Wüllner zur Veranschaulichung dieser Veränderung angegebenen Versuch[2]) findet Ebert nicht beweiskräftig, glaubt vielmehr, dafs die Erklärung desselben in Umänderungen der Molekularbeschaffenheit des Gases gesucht werden mufs.

A. Wüllner[3]) macht gegenüber der obigen Polemik Ebert's mit Recht darauf aufmerksam, dafs Er niemals in der Vermehrung der Schichtdicke des leuchtenden Gases in anderer Weise die Ursache der *Verwandlung eines Linienspectrums in ein schattirtes Bandenspectrum* gesehen habe, als unter Rücksichtnahme auf die Vermehrung der Helligkeit mit der Dicke der strahlenden Schicht, dafs somit Ebert's Versuche, welche die Vermehrung der Helligkeit zeigen sollen, nicht Seine Versuche widerlegen, sondern mit ihnen übereinstimmen. — Wüllner legt sodann Seine Anschauungen über die Ursache der *Gasspectren* ausführlich dar.

H. Ebert[4]) empfiehlt in einer Abhandlung über die *hohen*

---

[1]) Ann. Phys. [2] 33, 155. — [2]) Lehrb. d. Experimentalphysik (4. Aufl.) II, 299. — [3]) Ann. Phys. [2] 34, 647. — [4]) Daselbst, S. 39.

Interferenzen für Zwecke der *quantitativen Spectralanalyse* das Studium der Interferenzfähigkeit des Lichtes bei grofsen Gangunterschieden für die Fragen, welche die Vorgänge bei der Lichtentwickelung betreffen, z. B. den Einflufs der Temperatur auf die Spectrallinien eines in der Flamme verflüchtigten Metalles, dessen Kenntnifs für die Astrophysik von gröfstem Interesse wäre. Es folgt aus der Theorie der Interferenz, dafs die Verschiebung einer Spectrallinie (Aenderung ihrer Brechbarkeit) um eine Streifenbreite einer Wellenlängenänderung entspricht, welche dem Gangunterschied umgekehrt proportional ist, wonach eine sehr kleine Verschiebung, die bei niedrigen Interferenzen nicht beobachtet werden kann, sehr wohl entdeckt werden mag, wenn man Interferenzen mit genügend grofsen Gangunterschieden herzustellen vermag. Hierzu giebt Ebert geeignete Hülfsmittel an, ein *Interferenzialspectrometer* und einen im Wesentlichen dem Newton'schen Glase entsprechenden *Interferenzapparat*, der bei der grünen Quecksilberlinie die Interferenzen noch bei 80 000 λ beobachten und Streifenverschiebungen von $^1/_{10}$ Streifenbreite erkennen liefs, so dafs also Aenderungen von $^1/_{800000}$ der Wellenlänge (entsprechend einer Aenderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes um $^3/_8$ km) der Beobachtung zugänglich wurden.— Damit jedoch eine solche Genauigkeit der Beobachtung erreichbar ist, mufs das untersuchte Licht möglichst homogen, der Streifen also möglichst schmal sein; auch darf die Interferenzfähigkeit des Lichtes nicht durch molekulare Vorgänge in der Lichtquelle gestört werden, wie es zum Beispiel bei einer Vermehrung der Dampfmenge oder des Druckes in einer leuchtenden Flamme oder einer Erhöhung ihrer Temperatur der Fall ist, welche wahrscheinlich in der Weise wirken, dafs die leuchtenden Moleküle nicht frei schwingen, sondern sich gegenseitig in ihren Wirkungskreisen stören. — Mit der Streifenverschiebung ist gewöhnlich eine Streifenverbreiterung verbunden, die sich als ein Auseinandertreten zweier in einem gewissen Stadium des Leuchtens coïncidirender Streifen auffassen läfst. Ebert beobachtete die Streifenverbreiterung der Linien K_α, Li_α, Na_α, Tl_α, Sr_δ, K_β, wenn das Metall verflüchtigt wurde mit Hülfe einer Salzprobe,

welche in die Flamme eines Terquem-Brenners gebracht wurde. Er fand, dafs dieselbe wesentlich durch die Dampfmenge in der Flamme bedingt wird, dafs die Brechbarkeit der Mitte einer Spectrallinie, welche in Folge von Temperaturerhöhungen sich zu verbreitern anfängt, aber eine gewisse Breite noch nicht überschritten hat, constant bleibt, wogegen bei fortschreitender Verbreiterung eine Verschiebung der Streifenmitte nach dem minder brechbaren Ende des Spectrums zu erfolgt. Eine Erklärung dieser stärkeren Verbreiterung nach dem Roth hin läfst sich jetzt noch nicht geben.

Nach H. Bertin[1]) zeigt das *Absorptionsspectrum des sauren Methämoglobins* vier Streifen bei $\lambda = 633$, 580, 538,5 und 500.

W. A. Tichomirow[2]) machte einige Mittheilungen über die *Absorptionsspectra ätherischer Oele*, welche dem Arzneischatz angehören, wie Oleum Bergamottae, Cajeputi, Aurantii Florum, Menthae piperitae.

F. Stenger[3]) zählt in einer Abhandlung über die Gesetzmäfsigkeiten im Absorptionsspectrum eines Körpers eine Reihe fremder und eigener, alter und neuer Beobachtungen auf, welche darauf hindeuten, dafs ein *Einflufs der Molekularaggregation auf die Absorptionserscheinungen* stattfindet. Er ist der Ansicht, dafs jede Aenderung im Charakter des Absorptionsspectrums mit einer Aenderung der physikalischen Molekel verbunden ist, welche als eine Disgregation aufzufassen ist. Dagegen sei die Ueberführung eines Körpers aus einem Aggregatzustand in einen anderen ohne Einflufs, wenn die Molekularaggregation sich nicht ändert, und bei Lösungen in verschiedenen farblosen Lösungsmitteln trete in diesem Falle nur nach der Kundt'schen Regel eine Verschiebung des Absorptionsspectrums ein.

G. Krüfs[4]) hat in einer Abhandlung über Beziehungen zwischen Zusammensetzung und *Absorptionsspectrum organischer Verbindungen* in derselben Weise wie in früheren Arbeiten[5])

---

[1]) Compt. rend. 106, 1243. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 27, 545, 561. — [3]) Ann. Phys. [2] 33, 577. — [4]) Zeitschr. phys. Chem. 2, 312. — [5]) JB. f. 1883, 252; f. 1885, 327.

Beobachtungsmaterial zusammengetragen, um zu erfahren, ob und welche Aenderungen in den Absorptionsspectren organischer Substanzen eintreten, falls man sie verändert und etwa ein Atom H durch CH_3, OCH_3, COOH, NO_2, NH_2, Br u. s. w. ersetzt. Das neue Material umfaſste die von C. Liebermann[1]) für spectralanalytische Beobachtungen dargestellten Oxyanthrachinone, einige Anthracenderivate u. s. w.

C. Liebermann[2]) berichtet über *Absorptionsspectra der Aether der Oxyanthrachinone.*

W. N. Hartley[3]) hat Seine Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der *Molekularstructur der Kohlenstoffverbindungen und ihrer Absorptionsspectren* auf die isomeren *Kresole*, die *Dihydroxybenzole* und die *Hydroxybenzoësäuren* ausgedehnt[4]). Eine dem Molekulargewicht der zu untersuchenden Substanz entsprechende Menge in Milligrammen wurde in 20 ccm Alkohol gelöst und das Absorptionsspectrum dieser Lösung photographisch aufgenommen. Es werden die den Wellenlängen der brechbarsten Strahlen, welche noch durchgelassen wurden, entsprechenden Schwingungszahlen besonders aufgeführt, weil diese die Geschwindigkeit der Molekularschwingungen und die Dissipation der Energie bei der Bildung der Verbindungen messen sollen.

H. Becquerel's[5]) Untersuchungen über die *Veränderungen der Absorptionsspectren in den Krystallen* und die *Absorptionsspectra der Didymverbindungen* haben die Versuche zur Grundlage, welche wir bereits nach vorausgegangenen kurzen Mittheilungen besprochen haben[6]). Die zusammenhängende Darstellung giebt einen besseren Ueberblick über die theoretischen Anschauungen Becquerel's, als sich aus den früheren Notizen gewinnen liefs; ein kurzes Referat darüber ist indessen nicht zu geben.

J. Trowbridge und W. C. Sabine[7]) schliefsen aus Reflexionsversuchen an galvanisch auf Glas niedergeschlagenen

---

1) JB. f. 1886, 306. — 2) Ber. 1888, 2527. — 3) Chem. Soc. J. 53, 641. — 4) JB. f. 1885, 325; f. 1887, 350. — 5) Ann. chim. phys. [6] 14, 170, 259. — 6) JB. f. 1886, 305; f. 1887, 352. — 7) Phil. Mag. [5] 26, 316; Chem. News 58, 216.

Spiegeln von Gold, Kupfer, Nickel, Stahl, Silber, Tellur und Palladium, daſs keine *selective Absorption der Metalle* für ultraviolettes Licht stattfindet, da die Spectra des reflectirten Sonnenlichtes in allen Fällen bei $\lambda = 290\,\mu\mu$ abschnitten. Wenn die absolute Helligkeit der Photographien einen Schluſs auf die Reflexionsfähigkeit der einzelnen Metalle gestattet, was nicht zweifellos ist, da die Politur wesentlich in Betracht kommt, so ordnen sich die Metalle in folgende Reihe: *Stahl, Gold, Platin, Palladium, Silber, Tellur, Kupfer.*

W. Wien[1]) hat eine Untersuchung über die *Durchsichtigkeit dünner Metallschichten* durchgeführt, um eine von der Maxwell'schen Lichttheorie geforderte Beziehung zwischen der Durchsichtigkeit eines Körpers und seinem *Leitungsvermögen* zu prüfen. Nach der Theorie sollen nämlich vollkommene Isolatoren absolut durchsichtig sein, während das Absorptionsvermögen eines Leiters als Function der Schichtdicke, der elektrischen und magnetischen Constanten desselben und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit in ihm bestimmt ist. Die Untersuchung, auf deren Methoden wir nicht eingehen können, entsprach in ihren Resultaten der Theorie nicht; im Allgemeinen wurde die Absorption weit geringer gefunden, als sie hätte sein sollen.

B. Walter[2]) bestimmte in einer Untersuchung über die *Aenderung des Fluorescenzvermögens mit der Concentration* für verschiedene Lösungen von Eosin, Fluoresceïn und Magdalaroth sowohl die absorbirten Lichtmengen (mittelst des Vierordt'schen Spectrophotometers), als auch die Intensität des Fluorescenzlichtes, um zu sehen, wie sich das Verhältniſs beider Gröſsen, welches Er das Fluorescenzvermögen der Lösung nennt, mit der Concentration ändert. Es fand sich, daſs dieses Fluorescenzvermögen mit zunehmender Verdünnung unaufhörlich wächst, während die Intensität des Fluorescenzlichtes erst zu- und dann abnimmt. Die Abnahme des Fluorescenzvermögens mit steigender Concentration soll darauf schlieſsen lassen, daſs feste Körper überhaupt nicht fluoresciren. Da es aber in Wirklichkeit doch feste fluores-

1) Ann. Phys. [2] 35, 48. — 2) Daselbst, 34, 316.

cirende Körper giebt, soll in diesen ein gleichsam verdünnendes Medium vorhanden sein, wie z. B. Krystallwasser.

E. Wiedemann[1]) stellte in einer Abhandlung über *Fluorescenz und Phosphorescenz* zunächst eine neue Terminologie für die Lichterscheinungen, die nicht durch eine Temperaturerhöhung allein bedingt sind, auf. Körper, welche nicht durch Steigerung der Temperatur leuchten, sollen luminescirende genannt werden. Fluorescenz und Phosphorescenz sollen also unter dem Namen *Luminescenz* zusammen begriffen werden. Nach der Ursache der Luminescenz kann man alsdann von Photo-, Elektro-, Chemi-, Thermo- u. s. w. -luminescenz reden. — Zweitens werden Versuche mitgetheilt, welche zeigen, dafs man die Fluorescenz vieler Flüssigkeiten in eine Phosphorescenz verwandeln kann, wenn man sie mit Gelatine und ähnlichen Colloïden versetzt und mehr oder weniger eintrocknen läfst. Dies wird dahin gedeutet, dafs die frei beweglichen Moleküle einer Flüssigkeit nur fluoresciren, während ein Andauern des Leuchtens nach der Beleuchtung, also Phosphorescenz, erst eintritt, wenn die Beweglichkeit der Moleküle beschränkt wird. — Ferner wird das benutzte *Phosphoroskop* beschrieben und seine Theorie entwickelt, auch eine Methode zur photometrischen Untersuchung des Phosphorescenzlichtes angegeben.

Ph. Lenard und M. Wolf[2]) beobachteten das Auftreten einer Lichtentwickelung bei einem chemischen Procefs, nach der neuen Wiedemann'schen[3]) Bezeichnung also einer *Chemiluminescenz bei der Oxydation der Pyrogallussäure.* Eine Eder'sche Potaschenentwickler-Lösung (100 g Wasser, 1,35 g Potasche, 0,86 g Natriumsulfit und 0,20 g Pyrogallol), eine Mischung, die sich an der Luft rasch bräunt durch Oxydation der Pyrogallussäure, wird frisch zubereitet mit ungefähr ebensoviel gesättigter Alaunlösung zusammen gegossen; es findet im Moment des Zusammengiefsens und kurz nachher ein Aufleuchten der Mischung statt, in welcher die Thonerde des Alauns durch das kohlensaure Kali gefällt wird. Hierbei soll ein Verbrennungsprocefs als Ursache

[1]) Ann. Phys. [2] **34**, 446. — [2]) Daselbst, S. 918. — [3]) Diese Seite.

des Aufleuchtens stattfinden, da auf der Oberfläche der Thonerde Pyrogallussäure und Sauerstoff verdichtet und durch diese Verdichtung die Oxydation bis zum Leuchten beschleunigt würde.

Lecoq de Boisbaudran[1]) beschreibt *Phosphorescenzerscheinungen* an kupfer- resp. eisenhaltigem *Calciumcarbonat*, welches wie in früheren Untersuchungen[2]) unter dem Einfluſs der Kathodenstrahlen beobachtet wird.

G. H. von Wyſs[3]) erörtert den Gebrauch der neueren Halbschattenpolarimeter, besonders des Apparates von Lippich zur *Bestimmung des Rotationsvermögens activer Substanzen* und gelangt dabei zu dem Schluſs, daſs zur absoluten Bestimmung des Drehungsvermögens für eine genau definirte Wellenlänge das alte, gebräuchliche Verfahren vorzuziehen sei, während man mit den modernen Polarimetern Untersuchungen ausführen kann, bei denen es erlaubt ist, das Drehungsvermögen nur für einzelne Strahlencomplexe von constanter mittlerer Wellenlänge zu bestimmen, wie beispielsweise bei den Fragen nach dem Dispersionsvermögen. — Die neue Methode wird erläutert an Messungen eines *Terpentinöls*, welches anomale Dispersion zeigte.

Bezüglich der Abhandlung von H. Landolt über *polaristrobometrisch-chemische Analyse*[4]) siehe den vorigen Bericht[5]).

J. Lewkowitsch[6]) ist der Ansicht, daſs ein „asymmetrisches" *Kohlenstoff*atom in den Triderivaten des Benzols mit drei verschiedenen Radicalen auftreten kann, vorausgesetzt, daſs die Ladenburg'sche[7]) Prismenformel richtig die Constitution darstellt. Dann liege auch die Möglichkeit einer optischen Activität dieser Derivate vor, indem sie sich in zwei entgegengesetzt drehende spalten können. Indessen hatte eine Untersuchung des vermeintlichen *Drehungsvermögens von Benzolderivaten* (*m-Homosalicylsäure*, *β-o-Homo-m-hydrooxybenzoësäure*, *Methoxytoluylsäure* und *α-Mononitro-o-toluylsäure*) ein negatives Resultat.

---

[1]) Compt. rend. 106, 1386, 1708. — [2]) JB. f. 1887, 356 f. — [3]) Ann. Phys. [2] 33, 554. — [4]) Ber. 1888, 191; Zeitschr. angew. Chem. 1888, 110, 129. — [5]) JB. f. 1887, 360. — [6]) Chem. Soc. J. 53, 781. — [7]) JB. f. 1875, 294.

G. Goldschmidt[1]) fand, entgegen einer Beobachtung von Hesse[2]), eine Lösung von 17,8 Proc. reinen *Papaverins* in Chloroform optisch inactiv, was es nach der von Goldschmidt aufgestellten Constitutionsformel, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, auch sein müfste.

B. Sorokin[3]) giebt nach einer Uebersicht über die bisherigen Untersuchungen der *Wechselbeziehungen zwischen dem Drehungsvermögen optischer Verbindungen und ihrer Zusammensetzung* ein Verfahren an, etwaige Beziehungen zwischen dem Drehungsvermögen verschiedener Derivate derselben Substanz aufzuklären. Man soll von den beiden Körpern Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln herstellen und das Verhältnifs der jeweiligen Drehungsvermögen berechnen. So läfst sich aus dem Umstande, dafs die Lösungen von *Dextroseanilid* und *Dextrosetoluid* in Methyl- und Aethylalkohol nahezu gleiches Drehungsvermögen zeigen, schliefsen, dafs beide gleiches molekulares Drehvermögen haben. Ebenso sollen *Helicin* und *Salicin* gleiche Molekulardrehung besitzen.

R. Přibram[4]) weist in einer Mittheilung über den *Einflufs der Gegenwart inactiver Substanzen auf die Drehung des Traubenzuckers* darauf hin, dafs die Aenderung der Rotation der Glycose durch inactive Moleküle, welche sich sowohl im Sinne einer Erhöhung, als einer Verminderung der Drehung äufsern kann, auf die Bildung beziehungsweise den Zerfall von Krystallmolekülen in der Flüssigkeit zurückzuführen sei[5]). Diese Erklärung scheint jedoch nur bei Traubenzucker und Substanzen mit Birotation berechtigt zu sein; um die Ursachen der Rotationsänderung bei anderen Substanzen aufzudecken, untersuchte Přibram weiter den Einflufs, welchen der Zusatz von Aceton, Alkoholen, Estern und Säuren auf die *Drehung der Weinsäure* ausübt[6]). — In beiden Abhandlungen werden aufser den Beobachtungstabellen auch Interpolationsformeln zum Zwecke der Analyse mitgetheilt.

---

1) Wien. Akad. Ber. (Abth. IIb) 97, 5; Monatsh. Chem. 9, 42. — 2) JB. f. 1875, 136. — 3) J. pr. Chem. [2] 37, 320. — 4) Wien. Akad. Ber. (Abth. IIb) 96, 375; Monatsh. Chem. 9, 395. — 5) Vgl. JB. f. 1887, 363. — 6) Wien. Akad. Ber. (Abth. IIb) 97, 460.

D. Gernez[1]) schliefst aus dem Verlauf der Aenderungen, welche das *optische Drehungsvermögen der Weinsäure* bei Zusatz wechselnder Mengen von wolframsaurem Kali oder Natron erfährt, auf das Vorhandensein von Doppelverbindungen mit je einem Molekül des Wolframats und einem resp. zwei Molekülen der Weinsäure[2]).

G. Denigès und E. Bonnans[3]) untersuchten das *Drehungs- und Reductionsvermögen der Lactose.* Sie geben für die Ablenkung einer Milchzuckerlösung auf die Temperatur 20° die Formel $x = \varrho + (1020 - t)/1000$, worin ϱ die bei der Temperatur t beobachtete Drehung bedeutet. 97 Grade des Saccharimeters von Laurent entsprechen bei 20° einer 20 procentigen Lösung von wasserhaltiger, oder einer 19 procentigen Lösung von wasserfreier Lactose. Für das Drehungsvermögen ergaben sich verschiedene Werthe, je nachdem ein Polarimeter mit empfindlicher Farbe oder ein Halbschattenapparat mit Natriumflamme verwendet wurde. Das Reductionsvermögen der Lactose wurde mit Beziehung auf die Fehling'sche Lösung bestimmt.

A. Herzfeld's[4]) Bemerkungen über die *specifische Drehung der krystallisirten Lävulose* betreffen die Erklärung von Verschiedenheiten, welche sich bei Präparaten verschiedener Herkunft gefunden haben.

J. H. Long[5]) studirte in ähnlicher Weise die Aenderungen im *Drehungsvermögen des Seignettesalzes,* wenn den Lösungen desselben inactive Substanzen zugefügt wurden. Natriumsalze brachten stets eine Verminderung, Kalium- und Ammoniumsalze eine Vergröfserung der Drehung hervor.

Nach W. Hartmann[6]) ändert sich das specifische *Drehungsvermögen der (Rechts-) Camphersäure und ihrer Salze* in Lösungen langsam; es nimmt bei steigendem Procentgehalt zu und läfst sich als lineare Function der Concentration darstellen. Das Anhydrid der Säure ist optisch inactiv. Die untersuchten

---

[1]) Compt. rend. 106, 1527. — [2]) Vgl. JB. f. 1887, 362. — [3]) Chem. Centr. 1888, 603, 711 (Ausz.). — [4]) Chem. Centr. 1888, 1502 (Ausz.). — [5]) Sill. Am. J. [3] 36, 311; Chem. News 58, 313. — [6]) Ber. 1888, 221.

camphersauren Salze von Li, Mg, NH_4, Ca, Na, K, Ba zeigen, dafs ihre specifische Rotation bei gleicher Concentration um so mehr abnimmt, je höher das *Molekulargewicht* ist. Die Werthe für die molekularen Drehungen, welche äquivalenten Mengen der Salze entsprechen, sind sehr nahe unter einander übereinstimmend; dasselbe ist dann auch der Fall bezüglich der aus den Salzen abgeleiteten specifischen Rotation der freien Camphersäure, so dafs also die active Atomgruppe in allen Salzen die gleiche Stärke ihres Drehungsvermögens behält. Auf die in den Tabellen niedergelegten Beobachtungszahlen kann hier nicht näher eingegangen werden.

O. Wiener's [1]) geometrische Darstellung der gemeinsamen Wirkung von *Circularpolarisation und Doppelbrechung* können wir nur erwähnen; ebenso die Arbeit von W. Wedding [2]) über die *magnetische Drehung* der *Polarisationsebene* bei wachsender Doppelbrechung im dilatirten Glase.

W. H. Perkin [3]) hat im Verfolg früherer Untersuchungen [4]) das molekulare *magnetische Rotationsvermögen einiger ungesättigter zweibasischer Säuren und ihrer Derivate* bestimmt und aus den erhaltenen Zahlen Schlüsse auf die chemische Natur der Verbindungen gezogen. Letztere waren: *Citracon-*, *Glutar-*, *Maleïn-*, *Malonsäure*; die Anhydride der Citracon-, Maleïn-, *Pyroweinsäure*; Citraconsäure-, *Fumarsäure-*, Glutarsäure-, *Itaconsäure-Aethyläther* u. s. w., einige Chloride derselben Säuren; aufserdem *Mesityloxyd*.

Eine Untersuchung von J. Schramm und J. Zakrzewski [5]) über die Energie der *Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe* unter dem Einflufs der verschiedenen Theile des Sonnen*spectrums* ist bereits besprochen worden [6]).

G. Staats [7]) hat im Anschlufs an Seine Versuche, auf mit Eisenchlorid behandelten Silberplatten durch Sonnen*licht* die Farben aufgelegter Gläser zu erzeugen [8]), die gefärbten Schichten

1) Ann. Phys. [2] 35, 1. — 2) Daselbst, S. 25. — 3) Chem. Soc. J. 53, 561. — 4) JB. f. 1886, 313; f. 1887, 364. — 5) Wien. Akad. Ber. (Abth. IIa) 96, 8. — 6) JB. f. 1887, 366. — 7) Ber. 1888, 2199. — 8) JB. f. 1887, 366.

des *Chlorsilbers* von der dünnen Silberplatte abzulösen ver
was durch Auflösen des unveränderten Silbers in Salpete
erreicht wurde. Die abgelösten, rothen und violetten Blä
zeigten im durchgehenden wie im reflectirten Lichte di
Farbe, woraus geschlossen wird, dafs die Farben durch ste
Interferenzwellen erzeugt werden.

Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

H. Landolt[1]) hat einige Vorlesungsversuche mitgetheilt. *Zur Sauerstoffentwickelung* aus chlorsaurem Kali soll man aufser dem Braunstein noch Chlorkalium (den Rückstand von einer früheren Bereitung) hinzusetzen. Die Entwickelung wird dadurch vollkommen regelmäfsig, auch soll der Sauerstoff weniger Chlor enthalten. — Um das *Verschwinden des Sauerstoffs bei der Verbrennung* zu zeigen, dient Eisenpulver. Zwei Glaskugeln von 1 Liter Inhalt sind durch Schliff oder Kautschuk luftdicht verbunden; die eine geht nach unten in eine Röhre, die andere nach oben in eine 4 cm weite Oeffnung aus. Letztere kann mit einem Stöpsel verschlossen werden, durch welchen drei Kupferdrähte hindurchgehen. Der mittlere trägt einen Kupferlöffel, die beiden seitlichen sind durch einen dünnen Platindraht verbunden, dessen Mitte bis in das Schälchen herabgebogen werden kann. Nachdem der Apparat, in Wasser tauchend, mit Sauerstoff gefüllt ist, wird der Stöpsel mit den drei Drähten eingesetzt, und durch einen Strom von vier Bunsenelementen das im Löffel befindliche Eisenpulver entzündet. — Die *Gewichtszunahme bei der Verbrennung* kann durch schwammförmiges *Zinn*[2]) gezeigt werden, das man sich durch Fällen einer Zinnchlorürlösung mit Zink, Auswaschen des Niederschlages zuerst mit Wasser, dann mit

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1324; Ausz. aus Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterricht 1, 250. — [2]) Bezügl. der Anwendung von Stanniol zu diesem Zwecke vgl. Rosenfeld, JB. f. 1883, 261.

Alkohol und rasches Trocknen bereitet. — Die *Verbrennung des Eisens* unter Erscheinungen, wie sie beim *Bessemerprocefs* auftreten, geht vor sich, wenn man weifses Spiegeleisen auf einer Unterlage von Retortenkohle im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse erhitzt. — Die *umgekehrte Verbrennung* läfst sich in der von Thomsen [1]) angegebenen Weise ausführen. Statt eines Glascylinders wendet man jedoch mit Vortheil einen solchen aus Glimmer an.

G. Craig [2]) hat einen einfachen *Apparat* angegeben, um das Experiment der *umgekehrten Verbrennung der Luft im Leuchtgase* auszuführen. Derselbe besteht aus einer Flasche, an deren Hals seitlich eine Röhre angeschmolzen ist, um das Leuchtgas zuzuführen, und welche auf dem Boden eine runde Oeffnung besitzt, die mit Asbestpappe ausgekleidet ist, um eine Brenneröffnung zu bilden und gleichzeitig das Glas vor dem Zerspringen zu schützen. Der Hals der Flasche ist mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch welchen eine weite, leicht bewegliche Röhre hindurchgesteckt ist. Nachdem man die Röhre zunächst bis an die Oeffnung im Boden der Flasche vorgeschoben und die Flasche mit Leuchtgas gefüllt hat, wird sie umgedreht und das Gas entzündet. Durch den Zug des ausströmenden Leuchtgases wird auch die Luft durch die weite Glasröhre mitgerissen und es genügt ein einfaches Zurückschieben der Röhre in den Bauch der Flasche, um daselbst die Luft in der mit Leuchtgas erfüllten Atmosphäre brennen zu lassen.

G. A. Hirn [3]) hat beobachtet, dafs beim Auslöschen einer Spirituslampe der Docht an einer verkohlten Stelle noch mehrere Stunden fortglimmte. Diese Erscheinung hat nach Ihm seinen Grund darin, dafs sich der verkohlte Theil wie eine *Platinspirale* verhielt und die *flammenlose Verbrennung des Weingeistes* bewirkte. Die Bedingungen, unter denen sich diese Erscheinung hervorrufen läfst, dürften jedoch nicht oft erfüllt werden.

---

1) JB. f. 1870, 198. — 2) Chem. News **58**, 55. — 3) Compt. rend. **106**, 1784.

Um *Sauerstoff in Ammoniak* oder *Wasserstoff in Salpetersäure* zu verbrennen, bedienen sich W. R. Hodgkinson und F. K. Lowndes[1]) einer etwa 1 mm weiten und 8 bis 9 cm langen Platinspitze, durch welche der Sauerstoff in eine, sehr concentrirtes Ammoniak (0,88 spec. Gewicht) enthaltende Halbliterflasche mit weitem Halse eingeführt wird. Man entzündet den entweichenden Sauerstoff an der Spitze, welche in starkes Glühen geräth, wonach sie in das flüssige Ammoniak getaucht werden kann, woselbst der Sauerstoff zu brennen fortfährt, welcher Vorgang die Platinröhre in der Regel zum Schmelzen bringt. Bei einem gewissen Druck des Sauerstoffgases entwichen dicke Dämpfe von *Ammoniumnitrat* oder *-nitrit*, und lagern sich an dem oberen Theil des Halses ab. In demselben Apparat läſst sich auch die *Verbrennung des Wasserstoffs in Salpetersäure* zeigen. Führt man die Platinspitze nur soweit in das die Salpetersäure enthaltende Gefäſs ein, daſs die Spitze der brennenden Wasserstoffflamme gerade die Oberfläche der Säure berührt, so wird sie weiſsglühend, und eine zart gefärbte, conische Flamme breitet sich von dem Halse der Flasche bis auf die Oberfläche der Säure aus, während weiſse Dämpfe von Ammoniumnitrat oder -nitrit entweichen. Wird die weiſsglühende Spitze in die Säure eingetaucht, so entweichen rothe Dämpfe, und der Wasserstoff fährt in der Säure so lange zu brennen fort, bis dieselbe sehr verdünnt geworden ist.

Dieselben[2]) haben einen einfachen Vorlesungs*apparat* zur Darstellung der *wasserfreien Schwefelsäure* angegeben. Derselbe besteht aus einer an beiden Enden offenen Glasglocke. Durch den engeren Hals ist ein Kautschukpfropfen gesteckt, in welchem mittelst eines Holzstabes ein Platindraht angebracht ist, welcher am oberen Ende etwas Platinschwamm trägt. Der obere Theil der Glocke ist mit einer Holzplatte verschlossen, durch welche zwei Glasröhren hindurchgehen, welche an ihrem unteren Theile rechtwinkelig gebogen sind, so daſs ihre Oeffnungen dem Platinschwamm gegenüber sich befinden. Läſst man nun durch die eine Röhre Sauerstoff, durch die andere Schwefeldioxyd hindurch-

[1]) Chem. News 58, 27. — [2]) Daselbst 57, S. 193.

treten, so vereinigen sich die beiden Gase auf dem Platinschwamm und die Glocke füllt sich bald mit den weifsen Nebeln von Schwefelsäureanhydrid.

F. Wilbrand[1]) hat zur Erläuterung der *Bildung der Schwefelsäure in den Bleikammern* einen einfachen Vorlesungsapparat construirt. In einem Kolben wird schweflige Säure entwickelt, die in einem Geifsler'schen Kugelapparat mit Salpetersäure in Berührung kommt. Braune Dämpfe von Untersalpetersäure bilden sich, welche durch einen zweiten, mit Wasser gefüllten Kugelapparat hindurch geleitet werden. Aus diesem entweicht ein farbloses Gas, das beim Eintritt in eine grofse Flasche braun wird und sich dadurch als Stickoxyd zu erkennen giebt, während im Kugelapparat Salpetersäure und etwas salpetrige Säure zurückbleiben. Auf Zutritt von Wasserdampf zu der durch den Sauerstoff der Luft neugebildeten Untersalpetersäure entsteht wieder Salpetersäure und Stickoxyd. Der Dampfstrom ist so angeordnet, dafs er zugleich neue Luft in den Kolben reifst. Wird während des Versuches dieses Luftzuführungsrohr verschlossen, so bleibt der Kolbeninhalt farblos und die aus einem U-Rohr austretenden braunen Dämpfe zeigen den Verlust von Salpetersäure an. Der Versuch wird unterbrochen, sobald die Entwickelung der braunen Untersalpetersäure aus dem ersten Kugelapparat nachläfst; derselbe enthält dann Schwefelsäure.

G. Neumann[2]) hat Methoden zur Entwickelung von *Salzsäure-*, *Ammoniakgas* und *Stickstoff* mit Hülfe constant wirkender Gasentwickelungsapparate angegeben. Die Darstellung von *Salzsäuregas* geschieht am besten aus *Carnallit* und concentrirter Schwefelsäure. Da die Säure nur allmählich auf das Mineral einwirkt, so entsteht kein starker Gasstrom. Die Entwickelung ist sehr gleichmäfsig und dauert bei Anwendung von 0,5 kg Carnallit zwei bis drei Tage. — Zur Entwickelung von *Ammoniakgas* läfst man auf festes Kalihydrat Ammoniakflüssigkeit einwirken. Da die Einwirkung ziemlich heftig ist, so darf

---

[1]) Zeitschr. angew. Chemie 1888, 57; Ausz. aus Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterricht. — [2]) J. pr. Chem. [2] 37, 342.

die Ammoniakflüssigkeit das Kalihydrat nur wenig befeuchten. 200 g Kalihydrat können so einen circa zehn Stunden dauernden, kräftigen Ammoniakstrom entbinden. Die restirende Kalilauge läfst sich nach Vertreiben des Ammoniaks wie jede andere wässerige Kalilauge benutzen. — *Stickstoff* entwickelt man am besten durch Oxydation von Ammoniak mittelst unterchlorigsaurem Kalk, der in Form von Würfeln nach Winkler[1]) verwendet wird. Das entweichende Gas mufs vorher durch Kalilauge und concentrirte Schwefelsäure gewaschen werden. Als Gasentwickelungs*apparat* bedient Er sich einer Woulff'schen Flasche, in welche die Röhren zweier tubulirter Kugeln eingepafst sind, und von denen die eine zur Aufnahme der Flüssigkeit, die andere, mit einem Glashahn versehene, zur Aufnahme des festen Ingredienz bestimmt ist.

B. Lepsius[2]) hat die von Nilson und Pettersson[3]) zur Bestimmung des Atomgewichtes der seltenen Erdmetalle benutzte Methode (Erhitzen der Metalle in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas und Ermittelung des freiwerdenden Wasserstoffs) zu einem Vorlesungsversuch verwendet, um die *Valenz verschiedenwerthiger Metalle* zu veranschaulichen. Wendet man hierbei den Atomgewichten proportionale Gewichtsmengen ein-, zwei- und dreiwerthiger Metalle an, so verhalten sich die entwickelten Wasserstoffvolumina wie die Valenzen derselben, also wie 1 : 2 : 3. Als einwerthiges Element eignet sich besonders das *Thallium*, als zweiwerthiges das *Zink*, als dreiwerthiges das *Aluminium*. Die trockene *Salzsäure* wird in dem Norblad'schen *Apparat*[4]) mit concentrirter Schwefelsäure aus einem Stück sublimirten Salmiaks entwickelt und die Salzsäure in einer Waschflasche mit Schwefelsäure getrocknet (eine mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Röhre einzuschalten, ist für diesen Versuch nicht nöthig). Zum Auffangen des Wasserstoffs dienen drei Mefsröhren, welche unten in eine mit Quecksilber abgeschlossene Röhre zusammenlaufen, in welches die aus dem Verbrennungsrohr

---

[1]) JB. f. 1887, 371. — [2]) Ber. 1888, 556. — [3]) JB. f. 1886, 59. — [4]) Chem. Centr. 1888, 394.

austretenden Gase zuerst eintreten. Ueber dem Quecksilberabschlufs theilt sich dasselbe unter einem Winkel von 120° in drei Arme, welche 10 cm genau horizontal laufen und dann im rechten Winkel nach oben gebogen sind. Sie sind durch gut eingeschliffene Hähne geschlossen und vom Hahn aus möglichst genau in Kubikcentimeter getheilt. Etwas unter dem Kreuzstück ist noch ein Steigrohr mit Reservoir und Entleerungshahn angeschmolzen. Das ganze Rohr wird durch eine auf einem eisernen Dreifufs drehbare Messingfassung, die gleichzeitig als Handhabe dient, festgehalten. Der ganze Apparat ist mit Stellschrauben versehen, welche gestatten, den Apparat entweder vertical zu stellen, oder ihn nach drei Seiten hin ein wenig zu neigen. Ueber dem Quecksilber ist der Apparat mit ca. 5 procentiger Kalilauge angefüllt. Vor der Vorlesung werden die doppelten Atomgewichte in Milligrammen genau abgewogen und in das Verbrennungsrohr mit Hülfe eines Glasstabes derart eingeschoben, dafs sie circa 10 mm von einander entfernt sind; zuerst 408 mg Thallium, darauf 113 mg Zink, und schliefslich 54 mg Aluminium. Es wird der Salzsäurestrom langsam in Thätigkeit gesetzt und wenn sämmtliche Luft verdrängt ist, zuerst das Thallium erhitzt und gleichzeitig der Mefsapparat mit Hülfe einer Stellschraube derartig gestellt, dafs das entweichende Gas nur in eine der drei Mefsröhren eintreten kann. Nach wenigen Minuten hat sich dieselbe mit genau 2 mg Wasserstoff oder 22,32 ccm angefüllt. Nachdem der Wasserstoff ganz aus dem Rohre ausgetrieben ist, wird der Dreifufs des Mefsapparates um 120° gedreht, so dafs die kommenden Gasblasen in das zweite Mefsrohr eintreten müssen, und nun das Zink mit der Bunsenflamme erhitzt. Nach kurzer Zeit füllt sich dieses Rohr mit genau 4 mg oder 44,62 ccm Wasserstoff. Nach nochmaligem Drehen des Fufses um 120° wird endlich das Aluminium zum Schmelzen erhitzt und in dem dritten Rohre 6 mg oder 67,86 ccm Wasserstoff angesammelt. Die Chloride haben sich an den kälteren Stellen des Rohres als Sublimate oder in Form erstarrter Tropfen angesammelt. Damit der Versuch gelinge, ist es nothwendig, dafs die Salzsäure völlig trocken sei; man hat daher zur Entwickelung wie zum Trocknen ganz concentrirte

Schwefelsäure anzuwenden, sowie jede Feuchtigkeit aus der Leitungs- und Verbrennungsröhre fern zu halten.

Auch J. Torrey[1]) empfahl zur *Demonstration des Aequivalentgewichtes*, die beim Auflösen der Metalle in Säuren entwickelten *Wasserstoffmengen* zu bestimmen. Diejenige Quantität Metall, welche 1 mg Wasserstoff entwickelt, giebt dann das Aequivalentgewicht in Milligrammen ausgedrückt an.

V. Meyer[2]) hat, um die mächtige Wirkung, die der explodirende *Chlorstickstoff* ausübt, noch besser zu zeigen, eine Anordnung angegeben, bei welcher sich die *Explosion des Chlorstickstoffs* im geschlossenen Glase ausführen läfst. Zu diesem Zwecke wird in einem birnenförmigen, etwa 1 Liter fassenden Kolben von dünnem Glase der Chlorstickstoff in der bekannten Weise erzeugt, so dafs sich erbsengrofse Tropfen desselben auf der Oberfläche der Salmiaklösung ansammeln, die sich dort längere Zeit schwimmend erhalten, wenn man nicht, wie es sonst der Fall ist, durch Schütteln ihr Heruntersinken veranlafst. Der Kolben steht unter einem aus grofsen Scheiben bestehenden Glaskasten, welcher auf den Experimentirtisch gestellt wird und Zuhörer wie Lehrer allseitig durch eine oder besser zwei Glasscheiben von dem Kolben trennt. Aufserhalb des Glaskastens befindet sich, die Kuppe des Kolbens überragend, ein Scheidetrichter, dessen unterer Theil mittelst eines langen Gummischlauches und eines nach oben umgebogenen Glasröhrchens mit dem Kolben so in Verbindung steht, dafs man, wie aus einer gebogenen Pipette, eine leichtere Flüssigkeit wie Terpentinöl in der Salmiaklösung aufsteigen lassen kann. In den Scheidetrichter und den verbindenden Gummischlauch bringt man Salmiaklösung, auf welcher im Scheidetrichter selbst eine beträchtliche Schicht von Terpentinöl schwimmt. Hat sich genügend Chlorstickstoff im Kolben angesammelt, so öffnet man den Hahn des Scheidetrichters ein wenig, so dafs die Salmiaklösung und, ihr folgend, das Terpentinöl, langsam hinuntersinken und in etwa einer Minute in den Kolben gelangen kann. In dem Augenblicke, wo das

[1]) Chem. News 57, 166. — [2]) Ber. 1888, 26.

Terpentinöl die Salmiaklösung berührt, erglüht der obere von Flüssigkeit freie Theil des Kolbens, der Chlorstickstoff explodirt mit donnerähnlichem Knall und die Salmiaklösung, sowie die Trümmer des Kolbens werden in dem Glaskasten umher geschleudert. Der Vorsicht halber, um im Inneren des Kastens keinen Druck entstehen zu lassen, läfst man die Thüren des Kastens nach derjenigen Seite, an welcher sich niemand befindet, halb offen stehen. Auffallend ist bei diesem Versuche, dafs der Kolben nur in Stücke von mäfsiger Gröfse zerbrochen wird, sowie, dafs niemals die gesammte Menge des Chlorstickstoffs explodirt, sondern in kleinen Tröpfchen in die darunter gestellte Bleischale fällt und sich erst nachträglich zersetzt.

Allgemeines.

H. Carrington Bolton[1]) hat eine Zusammenstellung der seit 1877 bis 1887 entdeckten *neuen Elemente* unter Angabe des Ursprungsmaterials, des Entdeckers und der bezüglichen Literatur veröffentlicht.

Er. Mallard[2]) hat Seine[3]) *krystallographischen Mittheilungen* der von Ebelmen[3]) dargestellten krystallisirten Substanzen ausführlicher veröffentlicht.

L. Ricciardi[4]) hat in einer ausführlichen Abhandlung über *Vulkanchemie* Versuche zwischen den Gesteinen der *Euganeïschen Hügel*, des *Monte Amiata* und der Insel *Pantellaria* angestellt, worüber ein Auszug nicht gut gebracht werden kann. Das gleiche ist der Fall mit einer zweiten Mittheilung Desselben[5]) über die *Vulkanchemie* der Gesteine des Vulkans *Vulsinii*.

T. Carnelley und J. Walker[6]) haben durch Ermittelung der Aenderung in der Zusammensetzung der Hydrate bei steigendem Erhitzen, sowie durch Bestimmung der Minimaltemperatur,

---

[1]) Chem. News 58, 188. — [2]) Ann. Min. 12, 427. — [3]) JB. f. 1887, 384. — [4]) Gazz. chim. ital. 18, 32. — [5]) Daselbst, S. 268. — [6]) Chem. Soc. J. 53, 59 bis 101.

bei welcher die vollständige Entwässerung stattfindet, Aufschlufs über die *Polymerisation der Metalloxyde* [1]) zu erhalten versucht. Ihre Resultate, die in umfangreichen Tabellen, sowie in Diagrammen enthalten sind, gestatten folgende allgemeine Schlüsse: 1. *Gefälltes Antimonoxyd* ist wasserfrei, beim Erhitzen erleidet es folgende Veränderungen: Sb_2O_3 oder $Sb_{20}O_{30}$, ist beständig bis 360°, dann erfolgt rasche Absorption von Sauerstoff unter Bildung von $Sb_{20}O_{32}$ (?); das letztere ist beständig bis 415 bis 440°, wonach weitere Absorption von Sauerstoff unter Bildung von $Sb_{20}O_{35}$ (?) stattfindet. Letzteres ist verhältnifsmäfsig beständig zwischen 500 und 565°; dann erfolgt eine dritte Absorption von Sauerstoff unter Bildung von Sb_2O_4 oder $Sb_{20}O_{40}$, welches letztere beständig von 590 bis 775° ist. 2. Folgende beständige Hydrate scheinen zu existiren: *Silberhydroxyd*, $Ag(OH)$, beständig bis gegen 100°, dann rascher Verlust von Wasser unter Bildung von Ag_2O, letzteres beständig zwischen 180 und 270°, dann Reduction zu metallischem Silber, die bei 300 bis 340° vollständig ist. *Quecksilberhydroxyd*, $Hg(OH)_2$, beständig bis etwa 100°, vollständige Entwässerung bei etwa 175°, Zersetzung in Hg und O bei 415 bis 440°. *Cerdioxydhydrat*, $CeO_2 . 2\,H_2O$, bleibt beständig von 385 bis 600°, über 600° verliert es Wasser und wird lachsfarben. *Kobaltoxydhydrat*, $5\,Co_2O_3 . 8\,H_2O$, bleibt beständig bis 75°. Die folgenden Angaben über das Verhalten des *Bleihyperoxyds* haben auch für die Darstellung der *Mennige* einiges Interesse. Das *Hydrat* $3\,PbO_2 . H_2O$ wird vollständig entwässert bei etwa 230°; PbO_2, beständig bis etwa 280°, Verlust von Sauerstoff unter Bildung von Pb_2O_3 zwischen 280 und 290°; dieses beständig bis 360°, dann neues Fortgehen von Sauerstoff unter Bildung von Pb_3O_4 zwischen 360 und 415°; dieses beständig bis 530°, dann Bildung von PbO zwischen 530 und 580°; letzteres beständig bis über 815°. *Thalliumhydroxyd*, $Tl_2O_3 . H_2O$, wird vollständig entwässert bei etwa 230°; Tl_2O_3, beständig bis 360°, Reduction zu $3\,Tl_2O_3 . Tl_2O$ zwischen 360 und 440°, das bis 565° beständig bleibt, dann rascher Verlust von Sauerstoff und Verflüchtigung von Tl_2O. Diese Resultate stimmen ganz mit

---

[1]) **Henry**, JB. f. 1885, 357.

Henry's Theorie[1]), dafs die bekannten Metalloxyde, Polymere n(ROx) der einfachen nicht bekannten Oxyde ROx sind. Die Temperaturen, bei welchen die Hydrate vollständig zersetzt werden, scheinen sich innerhalb der Gruppen und Reihen des periodischen Gesetzes in annähernd regelmäfsiger Weise zu ändern.

F. Richarz[2]) hat in Entgegnung auf die Traube'sche Ansicht über *Sauerstoff-Molekülverbindungen*[3]), über die *Constitution der Superoxyde* auf Grund der von Helmholtz'schen elektrochemischen Theorie[4]) Betrachtungen angestellt. Nach dieser Theorie ist jede Valenzstelle eines *Atoms* mit einem Elementarquantum positiver oder negativer Elektricität beladen. Die Kraft, mit welcher die Valenzen einander binden, ist identisch mit der Anziehung der elektrischen Elementarquanta. Diese selbst werden von den Atomen in einer für jedes Element charakteristischen Anziehung festgehalten. Die Metalle und der Wasserstoff haben eine viel stärkere Anziehung zur positiven Elektricität als zur negativen, umgekehrt verhält sich Sauerstoff. Die stabilsten chemischen Verbindungen sind diejenigen, in welchen alle Valenzen mit einem Elementarquantum derjenigen *Elektricität* beladen sind, zu welcher das betreffende Atom die gröfsere Anziehung hat. Nach diesen Grundsätzen werden wir in allen Superoxyden die Valenzen der Metalle und des Wasserstoffs als positiv beladen annehmen, diejenigen Valenzstellen des Sauerstoffs, welche an die positiven Valenzen von Metall oder Wasserstoff gebunden sind, müssen demnach negativ beladen sein. Daraus ergiebt sich für die *Ozonide*, bei welchen alle Sauerstoffvalenzen an Metall gebunden sind, dafs diese auch sämmtlich negativ beladen sind. Bei den *Antozoniden* dagegen, welche sämmtlich zwei Sauerstoffatome enthalten, die sich mit einer Valenz gegenseitig binden, mufs diese bei einem der beiden Sauerstoffatome positiv beladen sein. In dieser, in den Antozoniden enthaltenen, positiv beladenen

[1]) JB. f. 1885, 357. — [2]) Ber. 1888, 1675. — [3]) JB. f. 1887, 319; f. 1886, 326; vgl. auch den theoretischen Theil dieses Berichtes. — [4]) JB. f. 1881, 87; f. 1887, 318.

Sauerstoffvalenzstelle liegt die Erklärung für den gröſseren Energievorrath, welchen dieselben den Ozoniden gegenüber besitzen und welcher sich auch in ihrem thermochemischen Verhalten offenbart. Denn da Sauerstoff zur negativen Elektricität eine weit gröſsere Anziehung besitzt als zur positiven, so repräsentirt jede positiv beladene Valenz desselben ein gewisses Arbeitsquantum, welches dann gewonnen werden kann, wenn die Valenz ihre positive Ladung gegen negative austauscht. Bei diesem Austausch wird nämlich die Entziehung der schwach angezogenen positiven Ladung eine geringere Arbeit erfordern, als bei der Beladung mit der stark angezogenen negativen Elektricität gewonnen wird. Diesen, durch die positiv beladene Sauerstoffvalenz repräsentirten Energievorrath enthalten sämmtliche Antozonide, wie *Wasserstoffhyperoxyd*, *Baryumhyperoxyd* etc., nicht aber die Ozonide, wie *Bleihyperoxyd*, *Manganhyperoxyd* etc. Damit der in letzteren enthaltene Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd bilden könnte, müſste einer seiner Valenzen die kräftig angezogene negative Ladung entzogen und dafür schwach angezogene, positive Ladung mitgetheilt werden. Das *Ozon* ist den Antozoniden beizugesellen. Seine endothermische Bildung beweist, abgesehen von jeder theoretischen Vorstellung, daſs es einen Vorrath an Energie besitzt. Wenn sich trotzdem aus Ozon und Wasser kein Wasserstoffhyperoxyd bildet, so ist dies auf das Fehlen einer Einwirkung von Säuren, wie sie zur Bildung von Wasserstoffhyperoxyd nothwendig ist, zurückzuführen. Dagegen läſst sich durch ozonisirten Aether oder Terpentinöl Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd oxydiren. Während die directe Bildung eines Antozonids aus einem Ozonid nicht erfolgen kann, ist dagegen das Umgekehrte, z. B. die Bildung von Bleihyperoxyd aus Wasserstoffhyperoxyd möglich. Auch die übrigen Eigenthümlichkeiten im Verhalten der beiden Gruppen von Superoxyden sind auf Grund der entwickelten Theorie erklärbar. Die gegenseitige Zerstörung von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd geschieht in der Weise, daſs die beiden in ihnen enthaltenen $(+\mathrm{O}-)$-Atome sich zu neutralem Sauerstoff vereinigen. In diesem und in anderen Fällen ist zu dem Entweichen von neutralem Sauerstoff $(\mathrm{O}\pm)$ $(\mp\mathrm{O})$ oder $(\mathrm{O}\,{}^{+}_{+})$ $({}^{-}_{-}\,\mathrm{O})$

kein Arbeitsaufwand erforderlich, da im Sauerstoffmolekül, wie in den beiden Atomen (+ O —), aus denen es entsteht, eine gleiche Anzahl von Valenzen positiv geladen ist. Dagegen wird das Entweichen von Sauerstoff aus den Ozoniden immer mit Zufuhr von Energie verbunden sein müssen. Diesen Verhältnissen entspricht wieder das thermochemische Verhalten. Die Processe: $2 H_2 O_2 = 2 H_2 O + O_2$, $H_2 O_2 + Ba O_2 = H_2 O + Ba O + O_2$ sind exothermisch; die Processe: $2 PbO_2 = 2 PbO + O_2$ und $2 MnO_2 = 2 MnO + O_2$ sind endothermisch. Ferner ist zu ersehen, dafs Wasser, soweit die Energieverhältnisse allein mafsgebend sind, in allen Fällen, wo (+ O —)-Atome auftreten, ohne Zufuhr äufserer Arbeit zu Wasserstoffhyperoxyd oxydirt werden kann, noch mehr durch (+ O +)-Atome, welche dabei durch Umtausch *einer* positiven Ladung gegen eine negative noch Arbeit abgeben können. Dadurch erscheint die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf molekularen Sauerstoff leicht verständlich. Durch ein (+ H)-Atom wird zunächst eine Bindung in den neutralen Sauerstoffmolekülen (O ‡)(= O) gelöst und eine ungesättigte Verbindung (H +) (— O —) (+ O +) gebildet. Diese ist es, welche die von Hoppe-Seyler[1]) nachgewiesenen starken Oxydationen hervorbringt.

Metalloide.

St. Cooke[2]) hat Untersuchungen über die *reducirende Wirkung des Wasserstoffs* bei Gegenwart von fein vertheiltem Platin, das auf einem Platinblech elektrolytisch niedergeschlagen war, angestellt. *Concentrirte Salpetersäure* wird auf diese Weise rasch reducirt, auf verdünnte wirkt das Gas langsamer ein, doch kann durch Erwärmen die Wirkung beschleunigt werden. Concentrirte Salpetersäure giebt fast nur salpetrige Säure, verdünnte auch Ammoniak und zwar um so mehr, je verdünnter dieselbe ist.

[1]) JB. f. 1879, 189. — [2]) Chem. News 58, 103.

Nitrate werden gleichfalls durch den auf dem Platin occludirten Wasserstoff rasch reducirt, während der freie Wasserstoff nicht einwirkt. Ebenso werden die *freien Halogene*, die *unterchlorige Säure*, *Kaliumchlorat* durch den occludirten Wasserstoff rasch reducirt. Concentrirte *Schwefelsäure* wird durch gewöhnlichen Wasserstoff nicht verändert, bei Gegenwart von fein vertheiltem Platin findet eine stetige, wenn auch langsame Contraction statt und die Säure nimmt einen starken Geruch nach *Schwefeldioxyd* an. *Kaliumpermanganat*, *Kaliumdichromat*, *Ferrisalze*, *Mercurisalze*, *Ferricyankalium* werden gleichfalls durch den Wasserstoff bei Gegenwart von Platin rasch reducirt. Von besonderem Interesse ist noch die Wirkung des occludirten Wasserstoffs auf *Stickoxyd*. Bei wenig Wasserstoff geht die Reduction nur bis zu freiem *Stickstoff* und *Stickoxydul*; bei mehr Wasserstoff bildet sich *Hydroxylamin* und *Ammoniak*. Auch *Kohlenoxyd* wirkt bei Gegenwart von Platin reducirend auf *Stickoxyd* unter Bildung von Stickoxydul oder Stickstoff, je nach der Menge des Kohlenoxyds; ferner wirkt *Ammoniak* bei Gegenwart von Platin reducirend auf *Stickoxyd*. Desgleichen wird *Stickoxydul* durch Wasserstoff, Ammoniak oder Kohlenoxyd bei Gegenwart von Platin reducirt.

Lord Rayleigh[1]) hat die relativen Dichten des *Wasserstoffs und Sauerstoffs* auf möglichst genaue Weise bestimmt, und für Wasserstoff = 1, die Dichte des Sauerstoffs = 15,912 ermittelt.

Nach Jos. Hoffer[2]) wird reines *Sauerstoffgas* für gasanalytische Zwecke in bequemer Weise durch Elektrolyse einer mit Schwefelsäure versetzten, concentrirten Lösung von Kupfersulfat gewonnen.

H. N. Warren[3]) hat folgenden Versuch ausgeführt, welcher zu beweisen scheint, dafs die katalytische Wirkung, welche die *Entwickelung des Sauerstoffs* aus dem chlorsauren Kali begünstigt, wenn man demselben Braunstein hinzufügt, in der vorübergehenden Bildung kleiner Mengen von Manganat beruht. Bringt man die

[1]) Chem. News **57**, 73; Lond. R. Soc. Proc. **43**, 356; Monit. scientif. **2**, 813. — [2]) Ber. 1888, Ref. 695. Mittheil. aus dem chem. Inst. der ungar. Universität Budapest. — [3]) Chem. News **58**, 247.

Mischung von *Chlorat* und *Braunstein* in eine schmiedeiserne Röhre, welche mit einem Hahn verschlossen werden kann, und erhitzt dieselbe so rasch als möglich bis nahe zur Rothgluth, so enthält das beim Oeffnen des Hahnes mit Heftigkeit entweichende Sauerstoffgas eine reichliche Menge Chlor beigemischt, und in dem Rückstande in der Röhre lassen sich deutliche Spuren von freiem Alkali nachweisen.

V. H. Veley[1]) bemerkt dazu, dafs an und für sich indifferente Substanzen die Entwickelung von Gasen aus Flüssigkeiten oder geschmolzenen Massen begünstigen. Für die Bildung eines Manganats liege kein experimenteller Beweis vor. Viel wahrscheinlicher wäre es, dafs das *Manganhyperoxyd* etwas Sauerstoff abgäbe, um ihn aus dem *chlorsauren Kalium* wieder aufzunehmen, und dafs durch diese abwechselnde Aufnahme und Abgabe des *Sauerstoffs* die Wirkung des Braunsteins sich erkläre.

Auch Hodgkinson und F. K. Lowndes[2]) theilten einige Beobachtungen mit, welche die Wirkung des *Manganhyperoxyds* bei der *Sauerstoffdarstellung aus chlorsaurem Kali* betreffen. Trägt man, anstatt das Gemisch vorsichtig zu erhitzen, in das geschmolzene Kaliumchlorat eine kleine Quantität von Braunstein ein, so findet eine plötzliche Gasentwickelung statt, die Partikelchen des Braunsteins erglühen anscheinend in Berührung mit dem Chlorat. Der Sauerstoff enthält um so mehr Chlor, je feiner und reiner das angewandte Manganhyperoxyd ist. Zugleich verbindet sich dasselbe mit dem Kali auf irgend eine Weise, denn die geschmolzene Masse nimmt eine stark blafsrothe Farbe an, und giebt mit Wasser eine ebenso gefärbte Lösung, welche Mangan enthält. Mit anderen *Oxyden* werden verschiedene Resultate erhalten. Die Oxyde des Zinks, Magnesiums, Wismuths, Antimons, Kupfers und Zinns gaben eine geringe oder gar keine Beschleunigung der Gasentwickelung oder Entwickelung von Chlor zu erkennen, wenn man sie in die geschmolzene Masse eintrug. Mit Kobalt-, Blei-, Eisenoxyd, sowie mit rothem Quecksilberoxyd fand eine Zunahme der Sauerstoffentwickelung mit Auftreten von

---

[1]) Chem. News 58, 260. — [2]) Daselbst, S. 309.

Chlor statt. Mit gelbem Uranoxyd, mit Wolframsäureanhydrid, Molybdänoxyd, Molybdänsäure und Vanadinsäure wird sofort mehr Sauerstoff mit sehr viel Chlor entwickelt, so dafs die Farbe des entwickelten Gases ganz gelb ist. Im Allgemeinen scheint die Wirkung am energischsten zu sein mit den Oxyden von solchen Elementen, welche fähig sind, höhere Oxyde oder Säureanhydride zu bilden. Auch manche Ammoniumsalze geben Veranlassung zur Entwickelung von Chlor, wenn sie in das geschmolzene Chlorat eingetragen werden, doch scheint diese Wirkung mehr von der Säure abzuhängen. Substanzen, wie Platinschwarz oder platinirter Asbest, verursachen beim Eintragen in das geschmolzene Chlorat eine Gasentwickelung, ohne dafs eine chemische Einwirkung von denselben ausgeübt wird, aber diese Wirkung ist nur schwach und hört nach kurzer Zeit auf.

H. Brereton Baker und H. B. Dixon [1]) haben noch weitere Beobachtungen [2]) über die *Verbrennung im trockenen Sauerstoff* angestellt. Es wurde zunächst constatirt, dafs *amorpher Phosphor und Bor*, ähnlich dem Kohlenstoff, mit grofser Begierde Wasserstoff occludirt enthalten. Um diesen zu entfernen, wurden dieselben entweder in reinem Chlor erhitzt oder mit den Chloriden der entsprechenden Elemente in zugeschmolzenen Röhren behandelt. Es wurde derart gefunden, dafs die Elemente *Kohlenstoff*, *Schwefel*, *Bor* und *Phosphor* in seinen beiden Modificationen bei ihrer Verbrennung durch die Trockenheit des Sauerstoffs beeinflufst werden. In keinem Fall that sich die Einwirkung durch eine Feuererscheinung kund. Gewöhnlicher Phosphor wurde so rein erhalten, dafs ein durch Phosphorpentoxyd getrockneter Sauerstoff damit nicht leuchtete, gleichgültig, ob der Druck gesteigert oder vermindert wurde. Die Verbrennung der Elemente *Selen*, *Tellur*, *Arsen* und *Antimon* wurde jedoch durch die Trockenheit des Sauerstoffs in keiner Weise beeinflufst. Im Laufe dieser Untersuchungen wurde ferner festgestellt, dafs die Verbrennung von *amorphem Phosphor* nicht erst stattfindet, wenn derselbe wieder in gewöhnlichen Phosphor umgewandelt ist. Derselbe

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 45, 1. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 61 f.

läfst sich im Stickstoff ohne Veränderung bis auf 300° erhitzen, im feuchten Sauerstoff findet jedoch schon bei 260° Verbrennung statt. Sie haben ferner nachgewiesen, dafs, wenn *Kohle* im reinen, trockenen Sauerstoff erhitzt wird, eine langsame Verbrennung stattfindet, und dafs hierbei, auch wenn Sauerstoff im Ueberschufs vorhanden, *Kohlenoxyd* und *Kohlensäure* gebildet wird, sowie dafs dies bei Temperaturen geschieht, bei welchen eine Reduction der letzteren durch Kohle nicht angenommen werden kann. Sie schliefsen daraus, dafs bei der Verbrennung der Kohle sich zuerst *Kohlenoxyd* bildet, und dafs dieses unter günstigen Umständen weiter zu Kohlendioxyd verbrannt wird.

T. E. Thorpe[1]) hat eine Abhandlung von allgemeinerem Inhalt über die *Zusammensetzung des Wassers* veröffentlicht, worauf hier hingewiesen werden soll.

Mann[2]) versetzt zur Darstellung von chemisch reinem *Wasserstoffhyperoxyd* die käufliche Handelswaare mit $^1/_4$ Proc. reiner concentrirter Phosphorsäure, um alle Metalle, sowie Thonerde und Magnesia, in Phosphate überzuführen, und darauf allmählich mit reinem Barytwasser bis genau zur Neutralisation. Der sich abscheidende, wolkige Niederschlag, der fast alle Verunreinigungen enthält, wird dekantirt und klar filtrirt. Aus dem Filtrat wird durch Barytwasser das Wasserstoffhyperoxyd als Baryumhyperoxyd abgeschieden, dasselbe abgesaugt, ausgewaschen und noch feucht in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. Für die Darstellung versetzt man eine 10- bis 12procentige Schwefelsäure mit dem mit Wasser zu einem dünnen Brei angeriebenen Baryumhyperoxyd, bis nur noch eine geringe Menge freier Schwefelsäure vorhanden ist, und fällt diese letzte Spur mit Barytwasser. Man läfst 24 Stunden absitzen und hebt die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab. Das erhaltene Wasserstoffhyperoxyd ist etwa dreiprocentig.

W. Stortenbeker[3]) hat eine ausführliche Untersuchung über die Verbindungen des *Chlors mit Jod* angestellt. Aufser

---

[1]) Monit. scientif. [4] 2, 809. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1078. Ausz. aus Chemik. Zeit. 12, 857. — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 152 bis 205.

len zwei schon bekannten festen Verbindungen JCl und JCl_3 hat Er noch eine zweite labilere (β-)Modification des *Monochlorids* aufgefunden. JCl_α erhält man immer durch eine plötzliche Abkühlung des flüssigen Destillates. Es bildet lange, rubinrothe Nadeln, welche bei 27,2° schmelzen. JCl_β erhält man, wenn die Bildung der Krystalle zwischen + 5 und — 10° erfolgt. Es sind braunrothe Lamellen, welche schon bei 13,9° schmelzen. Man erhält es am besten, indem man die frisch destillirte Verbindung unter schwachem Bewegen in einer Kältemischung abkühlt. Gewöhnlich erniedrigt sich dabei die Temperatur bis — 5°, um plötzlich auf 13 bis 14° zu steigen, wenn die Masse erstarrt. Letzteres ist ein sicheres Zeichen, dafs die β-Modification entstanden ist, denn bei der α-Modification sinkt das Thermometer im Allgemeinen nur auf 10 bis 15° und steigt alsdann rasch auf 27°. Die β-Modification findet sich in einem labilen Gleichgewichtszustande und hält sich nur einige Tage; niedere wie hohe Temperaturen sind seiner Existenz hinderlich, am günstigsten wirkt eine Temperatur zwischen — 10° und 0°. Das *Jodtrichlorid* erhält man beim Behandeln des Monochlorids mit einem Ueberschufs von Chlor in gelben Blättchen, sehr geneigt zur Sublimation. Bei gewöhnlichem Druck schmilzt es beim Erhitzen nicht, sondern färbt sich nur braun, im verschlossenen Gefäfs liegt sein Schmelzpunkt bei 101°, die Spannung von einer Atmosphäre erreicht es bei 64°. Das nach dem Schmelzen erstarrte Trichlorid bildet rothbraune Krystalle, während in dem oberen Theil der Röhre sich ein Sublimat in feinen, gelben Nadeln findet. Diese Nadeln vergröfsern sich in Folge einer langsamen Sublimation bei gewöhnlicher Temperatur, so dafs sich die Frage aufdrängt, ob nicht auch das Jodtrichlorid in zwei Modificationen existirt. Bezüglich der flüssigen Verbindungen, welche zwischen Jod und Chlor vorkommen, hat Seine Untersuchung ergeben, dafs innerhalb der beiden Grenzen flüssiges Chlor und geschmolzenes Jod jedes Verhältnifs möglich ist. Für jede flüssige Verbindung giebt es eine Temperatur, unterhalb welcher sie nicht mehr bestehen kann, sondern unter Abscheidung von Jodkrystallen, oder den Verbindungen JCl_α, JCl_β und JCl_3

ihre Zusammensetzung ändert. Verbindungen von der Zusammensetzung JCl_x, wo $x < 0{,}66$, scheiden Jod ab; solche, bei denen $x < 1$ und $> 0{,}66$, setzen das Monochlorid, und solche, bei welchen $x > 1$, ein Gemenge des Monochlorids und Trichlorids, schliefslich das letztere rein ab; dasselbe löst sich noch im Chlor mit orangegelber Farbe, doch ist es wenig wahrscheinlich, dafs noch eine höhere Chlorverbindung, etwa JCl_5, existirt. Was endlich die Zusammensetzung der Dämpfe, welche im Gleichgewicht mit festem JCl oder JCl_3, oder mit den verschiedenen flüssigen Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen existiren können, und die weitere Frage, ob man überhaupt die Existenz von Molekülen JCl und JCl_3 in diesen Dämpfen annehmen kann, anlangt, so haben Seine Beobachtungen ergeben, dafs die Dämpfe von Verbindungen, in welchen $x < 1$, eine Mischung von Molekülen JCl und J_2 enthalten, und dafs die Dämpfe von Verbindungen $x > 1$ aus einer Mischung von JCl und Cl_2 bestehen. Auf die Beschreibung der zu diesen Versuchen dienenden *Apparate*, auf die zahlreichen Tabellen und Tensionsbestimmungen mufs hier verwiesen werden.

G. H. Bailey und G. J. Fowler[1]) haben die Beobachtung gemacht, dafs beim Trocknen der Gase durch Phosphorpentoxyd eine erhebliche Menge davon durch letzteres zurückgehalten wird. Sie haben dadurch Veranlassung genommen, das Verhalten der *Halogenwasserstoffsäuren zu Phosphorpentoxyd* und *Quecksilber* näher zu studiren und gefunden, dafs 1 g Phosphorpentoxyd 227 ccm *Chlorwasserstoff* zu absorbiren vermag. Es rührt dieses davon her, dafs, wie Sie constatirten, eine Umsetzung zwischen Chlorwasserstoff und Phosphorpentoxyd im Sinne der Gleichung $2\,P_2O_5 + 3\,HCl = POCl_3 + 3\,PO_3H$ stattfindet. Von den anderen Halogenwasserstoffsäuren wirkt *Bromwasserstoff* in ähnlicher Weise ein; beim *Jodwasserstoff* konnte dagegen eine Absorption und Einwirkung nicht nachgewiesen werden. Bekanntlich wirkt *Chlorwasserstoff* nicht auf *Quecksilber* ein; wenn es dagegen mit überschüssigem Sauerstoff vermischt wird, so wird das Queck-

[1]) Chem. Soc. J. 53, 755.

silber angegriffen und bekleidet sich mit einem weifsen Salz, einem Oxychlorid von der Zusammensetzung $Hg_2OCl_2 . H_2O$. Diese Einwirkung findet sowohl im Licht wie im Dunkeln statt, im Gegentheil scheint ein kräftiges Sonnenlicht sie ungünstig zu beeinflussen. Mit *Bromwasserstoff* findet die analoge Einwirkung noch rascher statt, zugleich läfst sich eine reichliche Menge von freiem Wasserstoff nachweisen, während beim Chlorwasserstoff nur Wasser gebildet wird. *Jodwasserstoff* wirkt direct auf Quecksilber ein, es entsteht Quecksilberjodür oder -jodid, je nachdem das Quecksilber oder der Jodwasserstoff im Ueberschufs vorhanden ist.

A. Etard [1]) hat zur *Darstellung der Jodwasserstoffsäure* einen Apparat construirt, welcher eine ununterbrochene Entwickelung dieses Gases gestattet. Derselbe besteht aus einem Ballon von etwa 2 bis 3 Litern Inhalt, welcher neben der Entwickelungsröhre mit einer stumpfwinkelig gebogenen weiten Röhre versehen ist; an derselben wird mittelst eines Kautschukpfropfens ein kleiner, etwa 1 kg Jod fassender Kolben befestigt, dessen langer Hals gleichfalls stumpfwinkelig gebogen ist, und durch eine Drehung um die Axe wird dieser Kolben in eine Stellung gebracht, dafs das Jod in den Entwickelungskolben hineinfallen kann. Wenn das Gas Jodphosphonium enthält, so kann man es derart davon befreien, dafs man es über eine Mischung von Asbest oder Bimsstein mit Jod streichen läfst. Derselbe Apparat läfst sich auch für die Darstellung des Jodwasserstoffs nach der Methode von Lothar Meyer [2]) verwenden. Man bringt in diesem Falle das Jod in den Entwickelungsballon, den Phosphor in den drehbaren Kolben.

Ch. M. van Deventer und H. L. van't Hoff [3]) haben zu den bisherigen Gründen, welche für die Bildung eines *Kaliumhypojodits* beim Auflösen von Jod in Kalilauge sprechen [4]), noch einen weiteren angegeben. Wenn man der beim Lösen von Jod in Kalilauge entstehenden Flüssigkeit Alkohol zusetzt, so findet

[1]) Bull. soc. chim. [2] 49, 742. — [2]) JB. f. 1887, 390. — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 35; Chem. Centr. 1888, 362, Ausz. aus Maandblatt vor naturwetensch. 14, 98. — [4]) Vgl. Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. 1 (2. Abth.), 289.

reichliche Jodoformbildung statt. Wenn man aber die Lösung zunächst erwärmt und dann abkühlen läfst, so ist erstlich die braune Farbe verschwunden und zweitens liefert die Lösung mit Alkohol kein Jodoform. Die einzige Verschiedenheit, die zwischen der kalt gebliebenen und der erwärmten und wieder abgekühlten Lösung vorhanden ist, kann nur die sein, dafs erstere Jodkalium und Kalihypojodit, die letztere Jodkalium und Kaliumjodat enthält. Eine zweite Thatsache, welche den schnellen Uebergang von Hypojodit in Jodat beweist, besteht darin, dafs, wenn man zuerst Alkohol und Kalihydrat zusammenbringt und dann Jod in Lösung zusetzt, der Niederschlag von Jodoform viel gröfser ist, als wenn man anfangs Jod in Kalihydrat löst und dann den Alkohol zusetzt. Im letzteren Falle hat das Kaliumhypojodit Zeit, um in Jodat überzugehen, ehe es auf den Alkohol wirken kann, im ersteren Falle kann das entstehende Hypojodit unmittelbar auf diesen wirken.

H. Moissan[1]) hat über Darstellung und Eigenschaften von *sauren Kaliumfluoriden* Angaben gemacht. Aufser zu der schon bekannten Verbindung KF.HF kann die Fluorwasserstoffsäure auch noch in anderen Verhältnissen mit den Alkalifluoriden in Verbindung treten. Bringt man in wasserfreie Flufssäure das gut getrocknete und gepulverte *Kaliumwasserstoffluorid*, KF.HF, so verschwindet dasselbe rasch und die Flüssigkeit erwärmt sich. Unter Umschütteln lassen sich derart leicht 5 bis 6 g des Fluorhydrats in 10 g der Flufssäure auflösen, und wenn man jetzt die Mischung auf — 23° abkühlt, so krystallisirt ein Theil. Die weifsen Krystalle werden rasch von der Säure getrennt und zwischen trockenem Filterpapier abgeprefst. Sie entsprechen der Formel KF.3HF. Man kann diese *Verbindung* auch erhalten, indem man in einem der obigen Formel entsprechenden Verhältnifs die beiden Componenten unter Vermeidung höherer Temperatur in einem Platintiegel zusammenbringt, und im Oelbade auf 85° erhitzt. Es entwickeln sich dabei keine Dämpfe von Fluorwasserstoff und man erhält eine völlig farblose Flüssigkeit, die bei 68° zu krystallisiren beginnt und sich beim Abkühlen in

---

1) Compt. rend. 106, 547.

eine sehr harte Krystallmasse verwandelt. Die Krystalle ziehen mit großer Begierde Feuchtigkeit an und entwickeln beständig Nebel von Fluorwasserstoff. In Wasser lösen sie sich rasch unter starker Abkühlung und Zersetzung in Fluorid neben Fluorwasserstoff. Beim Erhitzen zersetzen sie sich in Fluorkalium und Fluorwasssserstoff. Bei 100° wirkt das Salz noch nicht auf krystallisirte Kieselsäure. Wird eine derartige Mischung jedoch stärker erhitzt, so findet unter Erglühen eine heftige Entwickelung von Fluorsilicium statt. Durch Schwefelsäure wird es sofort und heftig zersetzt. Eine sehr energische Reaction findet auch statt, wenn man die Krystalle in eine concentrirte Lösung von Ammoniak oder Kalihydrat fallen läßt. Auf dieselbe Weise läßt sich auch die *Verbindung* KF.2HF, die bei 105° flüssig wird, und beim Erkalten zu einer Masse von ähnlichen Eigenschaften sich verwandelt, erhalten.

H. Rebs[1]) hat aus den verschiedenen Natrium- bezw. Kaliumpolysulfiden durch Einwirkung von starker Salzsäure *Wasserstoffpersulfid* dargestellt, und nachgewiesen, daß dasselbe stets die constante Zusammensetzung H_2S_5 besaß[2]), gleichgültig, ob das Di-, Tri-, Tetra- oder Pentasulfid des Natriums oder Kaliums angewandt wurde. Auch aus den verschiedenen in wässeriger Lösung darstellbaren Baryumpolysulfiden wird ein und dasselbe Wasserstoffpersulfid gebildet. Das so erhaltene *Wasserstoffpersulfid* stellt ein hellgelbes, durchsichtiges, leicht flüssiges Oel von eigenthümlichem Geruche dar mit dem spec. Gewicht 1,71 bei 15°. Im trockenen Zustande aufbewahrt, zersetzt es sich nur langsam, mit Wasser dagegen rasch unter Schwefelwasserstoffentwickelung und Abscheidung von Schwefel.

J. A. Bachmann[3]) hat die Schnelligkeit der *Oxydation der freien schwefligen Säure* und *ihrer Alkalisalze* bestimmt; Er gelangt zu dem Resultat, daß nur ein geringer Unterschied bezüglich der Geschwindigkeit der Oxydation bei den *Sulfiten des Natriums, Kaliums* und *Ammoniums* vorhanden ist, daß bei der *freien schwefligen Säure* und den *sauren Sulfiten* die Oxydation

[1]) Ann. Chem. 246, 356. — [2]) Vgl. Sabatier, JB. f. 1885, 387. — [3]) Am. Chem. J. 10, 40.

viel langsamer als sonst erfolgt, dafs jedoch bei der Lösung der schwefligen Säure sich viel von derselben verflüchtigt, so dafs es sich empfiehlt, wenn irgend möglich, die sauren Sulfite an Stelle eines neutralen schwefligsauren Salzes oder der freien schwefligen Säure zu verwenden.

A. Röhrig[1]) hat einige ältere Angaben über *schwefligsaure Salze* einer Revision unterzogen. Die Angaben von Muspratt[2]), Rammelsberg[3]) und Marignac[4]) über das *neutrale* und *saure Kaliumsulfit*, sowie über das *pyroschwefligsaure Kali* wurden von Ihm bestätigt. Bezüglich des Wassergehalts des *neutralen Natriumsulfits* findet Er, dafs auch bei verschiedenen Temperaturen nur das von Rammelsberg[3]) erhaltene Salz mit 7 Mol. Wasser existirt; das von Muspratt[2]) beschriebene Salz mit 10 Mol. Wasser konnte Er nicht erhalten. *Lithiumsulfit.* Leitet man schweflige Säure in Wasser, in dem Lithiumcarbonat suspendirt ist, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist, so erhält man eine gelbgrüne, concentrirte Lösung, aus welcher Alkohol das Lithiumsulfit als weifses, mehliges Pulver niederschlägt, während beim Concentriren auf dem Wasserbade dasselbe in wasserhellen, glänzenden Nadeln ausfällt. Zusammensetzung $Li_2SO_3 . H_2O$. Aus stark saurer Lösung fällt Alkohol ein um 1 Mol. Wasser reicheres Salz als mehlige hygroskopische Masse, Aether dasselbe in feinen glänzenden Nadeln. Ein *saures Lithiumsulfit* darzustellen, gelang nicht. Das neutrale Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol zum Theil, in Aether sehr wenig löslich; an der Luft oxydirt es sich, beim Schmelzen verwandelt es sich in ein Gemenge von Sulfat und Sulfid. Zur Darstellung von *Ammoniumsulfit* empfiehlt Er das Einleiten von schwefliger Säure in die stark abgekühlte concentrirte Ammoniakflüssigkeit, worauf sich beim Stehen grofse, wasserhelle, prismatische Krystalle ausscheiden. *Thalliumsulfit* bildet sich beim Einleiten von schwefliger Säure in eine Thalliumoxydullösung. Die schwach saure Lösung setzt beim Concentriren über Schwefelsäure oder auf dem Wasserbade grauweifse Schüpp-

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 37, 217. — [2]) Ann. Chem. 50, 259. — [3]) Ann. phys. [1] 67, 245. — [4]) JB. f. 1857, 117.

eines Sulfits ab, das sich langsam oxydirt und sich wenig alter, wässeriger, schwefliger Säure löst. Aus stark saurer ng fällt Alkohol das *neutrale Sulfit*, Tl_2SO_3, in feinen, glänm Blättchen, die luftbeständig sind. Von den *Sulfiten der lkalien* hat Er besonders das des *Calciums* daraufhin unterob es ein saures Salz bildet. Leitet man schweflige Säure Aetzkalk, so erfolgt erst bei 400° eine Absorption, indem *sisches Salz* von der Zusammensetzung $6CaO.5SO_2$ [1]) ent- Bei 500° wird noch mehr schweflige Säure aufgenommen, roduct zerfällt aber in Sulfat und Schwefelmetall. Ein *'es Salz* entsteht erst dann, wenn der Aetzkalk wenigstens freies Wasser besitzt. Wird in Wasser suspendirtes Calrbonat mit Schwefligsäuregas behandelt, bis alle Kohlenausgetrieben ist, so bildet sich ein feiner, körniger Nieder- $CaSO_3.2H_2O$, der in Wasser ganz unlöslich ist, bei 80° es Wassergehaltes, bei 100° alles Wasser verliert und über ı ein Gemisch von Schwefelcalcium und Calciumsulfat zeras nach Förster [2]) phosphorescirt. Das von Rammels- (l. c.) durch Verdunsten aus saurer Lösung erhaltene Salz, $)_3.H_2O$, entspricht dem auf dem Wasserbade getrockneten. *ures Calciumsulfit* existirt im festen Zustande nicht; ob es ung vorkommt, läfst sich nicht nachweisen. Das *Baryum-s Strontiumsalz* [3]) sind analog dem des Calciums in ihren chaften und Wirkungen. Das durch schwefligsaures Alkali e, feinkörnige Sulfit löst sich reichlich in wässeriger, iger Säure; aus dieser Lösung krystallisirt das neutrale *nsulfit* in sechsseitigen Prismen, das neutrale *Strontium-* ı krystallinischen Körnern, beide Salze ohne Krystallwasser. *fit*, $PbSO_3$, entsteht beim Einleiten von schwefliger Säure Vasser suspendirtes Bleicarbonat, oder durch Fällen einer :lösung mit schwefligsaurem Alkali. Es ist ein körniges Salz, ch in Wasser, wenig löslich in wässeriger, schwefliger Säure, m Erhitzen nach der Gleichung $5PbSO_3 = SO_2 + 3PbSO_4$

gl. F. Schott, JB. f. 1871, 1042. — [2]) JB. f. 1868, 107. — [3]) Vgl. um u. Wittich, JB. f. 1880, 257.

+ PbS + PbO zerfällt. Ein saures Salz existirt nicht. *Auch Magnesium*, *Zink* und *Cadmium* bilden nur neutrale Sulfite. Das *Magnesiumsulfit*, $MgSO_3 . 6 H_2O$, entspricht der von Rammelsberg gefundenen Zusammensetzung; beim Verdunsten bei höherer Temperatur entsteht auch das von Muspratt beschriebene Salz mit 3 Mol. Wasser. Von dem *Zinksulfit* konnte nur ein Salz mit der von Rammelsberg angegebenen Zusammensetzung $2 MgSO_3 . 5 H_2O$, nicht aber das von Muspratt beschriebene, $MgSO_3 . 2 H_2O$, erhalten werden. Das *Cadmiumsulfit*, $CdSO_3$, erhielt Er sowohl wasserfrei (Rammelsberg), als auch beim Fällen der Lösung mit absolutem Alkohol in Form silberglänzender Kryställchen mit 2 Mol. H_2O (Muspratt). Von *Aluminiumsulfiten* konnte Er beim Behandeln von Thonerdehydrat mit schwefliger Säure nur das schon von Gougginsberg [1]) beschriebene *basische Sulfit*, $Al_2O_2(SO_3) . 4 H_2O$, von den Verbindungen des Urans mit schwefliger Säure desgleichen die früher von Rammelsberg dargestellten Salze, *Uranosulfit*, $Ur(OH)_2SO_3 . H_2O$, und *Uranylsulfit*, $UrO_2SO_3 . 4 H_2O$, erhalten. Ein saures Salz des Urans existirt nicht. Ein *basisches Wismuthsulfit*, $Bi_4O_3(SO_3)_3 . 5 H_2O = 2 Bi_2O_3 . 3 SO_2 . 5 H_2O$, erhielt Er beim längeren Stehen von Wismuthoxyd in concentrirter, wässeriger schwefliger Säure. Man filtrirt ab und wäscht das entstandene Salz mit Alkohol und Aether. Das trockene Salz ist luftbeständig, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und giebt beim Erhitzen schweflige Säure ab. Das *basische Chromisulfit*, $Cr_4O_3(SO_3)_3 . 16 H_2O = 2 Cr_2O_3 . 3 SO_2 . 16 H_2O$ [2]), erhält man beim Auflösen von Chromoxydhydrat in wässeriger, schwefliger Säure und Erwärmen der Lösung mit Alkohol als weifslichgrünes Pulver von unangenehmem Schwefelgeschmack. Das *Mangansulfit*, $2 MnSO_3 . 5 H_2O$, ist dem Zinksalz analog. Das *Nickelsalz*, $NiSO_3$, erhielt Er beim Verdunsten über Schwefelsäure oder auf dem Wasserbade als apfelgrünes Pulver mit 6 Mol. H_2O, beim Verdunsten auf dem Oelbade mit 4 Mol. H_2O. Auch vom *Kobaltsulfit* existiren zwei Salze mit verschiedenem Wassergehalt, ein rothbraunes, schon

---

[1]) Ann. Chem. 45, 132. — [2]) Vgl. Danson, JB. f. 1849, 248.

n Muspratt beschriebenes, $CoSO_3 . 5 H_2O$, und das pfirsich-blüthfarbene von Rammelsberg, $CoSO_3 . 3 H_2O$. — *Schweflig-saures Zinnoxydul.* Versetzt man eine Zinnchlorürlösung mit einem Alkalisulfit, so färbt sich die Lösung bald goldgelb, wird trübe und setzt Flocken von Zinnsulfid ab; verfährt man umgekehrt, und fügt zu einer Lösung von Alkalisulfit unzureichende Mengen von Zinnchlorür, so entsteht ein grauweifser Niederschlag nes basischen Sulfits; bei einem Ueberschufs von Zinnchlorür st sich der Niederschlag wieder, die Flüssigkeit riecht stark ch schwefliger Säure und setzt gelbes Schwefelzinn ab, dem elleicht etwas Zinnoxyd beigemengt ist. Wird frisch gefälltes, t ausgewaschenes Zinnoxydulhydrat mit schwefliger Säure be-ndelt, so setzt sich ein urangelbes Pulver, $5 SnO . 2 SO_2 . 20 H_2O$, , das sich theilweise in schwefliger Säure löst. Diese saure sung läfst bei geringem Erwärmen ein noch basischeres, grau-ifses Pulver, $11 SnO . 2 SO_2 . 20 H_2O$, ausfällen. Er hat sich ferner fragt, da die schweflige Säure HSO_3H eine unsymmetrische nstitution besitzt, ob sich keine isomeren Doppelsalze darstellen sen, ist jedoch vorläufig zu keinem bestimmten Resultate ge-gt. Die aus einer concentrirten Lösung durch Alkohol, besser ch Aether, in feinen, glänzenden Nädelchen, gefällten *Kalium-atriumsulfite*, KSO_3Na und $NaSO_3K$, zeigen in der Löslichkeit d sonstigem Verhalten keine Unterschiede. *Kalium-Lithium-lfit*, $2 KLiSO_3 . H_2O$, bildet einen Syrup, der erst in einer Kälte-ischung krystallisirt und glänzende, leicht lösliche Krystalle ab-heidet. *Natrium-Lithiumsulfit*, $Na_2SO_3 . 6 Li_2SO_3 . 8 H_2O$, bildet ine wasserhelle Krystalle, unter dem Mikroskop als Prismen n monoklinem Habitus erscheinend.

H. Hager[1]) widerräth, zur Entfernung des *Arsens* aus *der chwefelsäure*, dieselbe mit Chloroform zu destilliren. Es können ar bei vorsichtiger und mäfsiger Erhitzung die aus dem Chloro-rm resultirenden Zersetzungsproducte Chlorarsen bilden, welches ich verflüchtigt, aber es ist auch bei etwaiger starker Erhitzung ine Explosion nicht ausgeschlossen. Bei Gegenwart von Salpeter-

[1]) Chem. Centr. 1888, 1198, Ausz. aus Pharm. Zeitg. 33, 473.

säure und verwandten Stickstoffsäuren ist ferner die Bildung von Nitroverbindungen zu erwarten, die bei der Destillation gefährlich werden können. Am besten setzt man, um die *Schwefelsäure* zu reinigen, derselben in Wasser zerriebenes Bleichlorid zu, verdünnt sie dann mit $^2/_3$ bis $^3/_4$ ihres Volumens Wasser, läfst das Bleisulfat im Dunkeln in geschlossenen Gefäfsen absitzen und fractionirt später.

M. Pattinson Muir und R. H. Adie[1]) haben das Verhalten *verschieden concentrirter Schwefelsäuren gegen Zink*[2]) von verschiedener Reinheit untersucht, und die entstehenden Gase und Rückstände genauer bestimmt. Je reiner das Zink ist, um so geringer sind die sich entwickelnden Mengen *schwefliger Säure* und *Schwefelwasserstoff*, wenn die verdünnte oder concentrirte Säure bei gewöhnlicher Temperatur (12 bis 18°) einwirkt. Ist die Säure so verdünnt, um der Zusammensetzung $H_2SO_4 . 10$ oder $. 12 H_2O$ zu entsprechen, so ist *Wasserstoff* meist das einzige gasförmige Product, selbst beim Siedepunkt dieser Säure. Wird nahezu reines Zink verwendet, und ist die Temperatur hoch (etwa 160°), so zieht eine Verdünnung der Säure eine Verminderung des Schwefeldioxyds und des Schwefelwasserstoffs nach sich; wird dagegen gewöhnliches, käufliches Zink verwendet, so vermindert sich das Schwefeldioxyd mehr als der Schwefelwasserstoff. Bei Anwendung von käuflichem Zink wird übrigens immer, auch wenn die Säure sehr verdünnt ist, Schwefelwasserstoff beobachtet. Platinirtes Zink verhält sich ähnlich wie die Handelswaare. Es ist bemerkenswerth, dafs, wenn käufliches Zink und eine Säure, $H_2SO_4 . 2 H_2O$, bei 100° auf einander wirken, kaum etwas Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff entwickelt wird, bei 165° jedoch eine reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff neben wenig schwefliger Säure stattfindet, und dafs bei 180° das erstere Gas fast frei von Schwefeldioxyd auftritt. Unter denselben Umständen entwickelt das nahezu reine Zink die beiden Gase in reichlichen Mengen. Das Auftreten von *Schwefel* erfordert noch besondere Berücksichtigung. Schwefel bildet sich weder bei niederen Tem-

[1]) Chem. Soc. J. 53, 47 bis 58. — [2]) Vgl. JB. f. 1882, 288.

peraturen, noch mit Säuren, welche weniger concentrirt als $H_2SO_4 . 2H_2O$ sind. Die Bildung desselben ist stets mit einer Entwickelung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff verbunden. Mit nahezu reinem Zink wird kein Schwefel abgeschieden, mit platinirtem Zink wird er dagegen reichlich gebildet. Die Reaction zwischen Zink und Schwefelsäure bietet augenscheinlich verwickeltere Erscheinungen dar, als die zwischen Schwefelsäure und Kupfer[1]), und es scheint, als ob die eintretenden Aenderungen in der Reaction auf die Bildung verschiedener Molekülverbindungen von *Schwefelsäure* mit Wasser zurückgeführt werden müssen.

K. Klüfs[2]) hat die *unterschwefelsauren Salze*[3]) ausführlich untersucht. Die Angabe, dafs dieselben sehr beständig seien, gilt nur von den Alkali- und Erdalkalisalzen. Ihre meisten Metallsalze sind nicht so beständig. Bezüglich ihrer Basicität ist von Kolbe[4]) gefolgert worden, dafs dieselbe eine einbasische Säure, und daher ihre Formel $H_2S_2O_6$ zu halbiren sei. Auch Frey[5]) schlofs sich auf Grund des von Ostwald[6]) angegebenen Unterschiedes zwischen ein- und mehrbasischer Säure zunächst dieser Ansicht an, räumte jedoch später ein, nachdem sich ergab, dafs auch die Methylendisulfosäure sich der Salzsäure analog verhalte, dafs ein endgültiger Beweis für die Monobasicität der Unterschwefelsäure nicht erbracht sei. *Unterschwefelsaures Wismuth.* Das normale Salz konnte bis jetzt nicht erhalten werden. Digerirt man wässerige Unterschwefelsäure längere Zeit mit überschüssigem, frisch gefälltem Wismuthhydroxyd, so scheiden sich aus der filtrirten Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure glänzende, durchsichtige, rhomboëdrische Krystalle eines basischen Salzes, $Bi_2O_3 . S_2O_5 . 5H_2O$, ab. Die Krystalle sind nach Fock[7]) monosymmetrisch; $a : b : c = 0{,}543 : 1 : ?$; $\beta = 63^0 15'$. Beobachtete Formen 010, 001, 110. Läfst man die Lösung, aus der sich die

[1]) Vgl. Sp. U. Pickering, JB. f. 1878, 286. — [2]) Ann. Chem. 246, 179 bis 220. — [3]) Vgl. Heeren, Ann. Phys. [1] 7, 55; Rammelsberg, daselbst 59, 472; Topsöe, JB. f. 1872, 162; Rammelsberg, JB. f. 1866, 159. — [4]) JB. f. 1879, 203. — [5]) JB. f. 1885, 396. — [6]) JB. f. 1881, 11; vgl. auch JB. f. 1885, 274. — [7]) Die krystallographischen Untersuchungen von A. Fock, über die unterschwefligsauren Salze, finden sich ausführlich Zeitschr. Kryst. 14, 340 bis 365.

Krystalle abgeschieden haben, im Vacuum stehen, so zersetzt sie sich schliefslich unter Entwickelung von schwefliger Säure. Giefst man die Lösung des Wismuthhydroxyds in Unterschwefelsäure in viel Wasser von 60⁰, so scheidet sich ein weifser, pulveriger *Niederschlag* von $4\,Bi_2O_3 . 3\,S_2O_5 . 5\,H_2O$ ab. *Unterschwefelsaures Zinnoxydul.* Bei der Digestion von frisch gefälltem Zinnoxydulhydrat mit Unterschwefelsäure entsteht eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit, die SnO und S_2O_5 im Verhältnifs des normalen Salzes enthält. Aus derselben scheidet sich an der Luft allmählich ein weifses Pulver eines basischen Salzes ab, das durch Zusatz von Unterschwefelsäure wieder in Lösung geht. Im Vacuum fällt aus dieser Lösung anfangs wieder weifses, basisches Salz, dann eine gelbliche Masse aus. Schliefslich tritt Zersetzung unter Entwickelung von schwefliger Säure ein. Der Rückstand löst sich schon in der Kälte in wenig Salzsäure auf, die bräunlich gelbe Lösung zersetzt sich jedoch beim Erwärmen unter starker Schwefelwasserstoffentwickelung und Abscheidung von Zinndisulfid. Giefst man die Lösung des unterschwefelsauren Zinnoxyduls in viel Wasser, so scheidet sich ein basisches Salz, $8\,SnO . S_2O_5 . 9\,H_2O$ als weifses, zartes Pulver ab. *Unterschwefelsaures Thorium.* Das normale Salz, $Th(S_2O_6)_2$, erhält man durch Auflösen von Thorerdehydrat in Unterschwefelsäure und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure. Aus dem dickflüssigen Syrup scheidet sich ein farbloses, krystallinisches Salz von der normalen Zusammensetzung ab, das jedoch äufserst unbeständig ist. *Unterschwefelsaures Chromoxyd.* Das normale Salz $Cr_2(S_2O_6)_3 . 18\,H_2O$ erhält man beim Digeriren der Untersalpetersäure mit frisch gefälltem Chromoxydhydrat, so dafs Säure im Ueberschufs bleibt, oder durch Zersetzung von Chromisulfat mit unterschwefelsaurem Baryt. Beim langsamen Verdunsten der blauvioletten Lösung scheiden sich kleine, violette, reguläre Octaëder ab, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Verwendet man keinen Ueberschufs an Säure, so erhält man eine grüne Lösung, die im Vacuum zu einer glänzenden Masse von körnig krystallinischem Bruch eintrocknet. Aus der alkoholischen Lösung fällt Aether es in zarten, hellgrünen Flocken. Es ist ein basisches Salz, $3\,Cr_2O$

S_2O_5 . 24 H_2O. *Unterschwefelsaures Uran.* Ein basisches Salz t aus einer Lösung von Urantetrachlorid mit unterschwefel-em Natron als grauer bis graugrüner Niederschlag aus. nde, nicht über 50° betragende Erwärmung befördert seine heidung. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge schwankt hen 6 UO_2 . S_2O_5 . 10 H_2O und 7 UO_2 . S_2O_5 . 8 H_2O. Aus sehr innten Lösungen wurde eine heller gefärbte Verbindung, $_2$. S_2O_5 . 21 H_2O, erhalten. Das normale Salz liefs sich nicht ster Form darstellen. *Unterschwefelsaures Uranyl* ist eben-nicht beständig und ebenso schlugen Versuche, *unterschwefel-es Zirkoninm* und *-Vanadyl* zu erhalten, fehl. *Unterschwefel-es Ammonium.* Die Angaben von Heeren (l. c.) stimmen nicht Seinen Beobachtungen überein. Nach Ihm hat das Salz die mmensetzung $[(NH_4)_2S_2O_6]_2 . H_2O$; es zeigt kleine, glänzende, ver-Nadeln. Durch Ueberschichten der Lösung mit Alkohol lassen gröfsere Krystalle erhalten. Dieselben sind nach Fock mono-netrisch; farblose, nach der Symmetrie verlängerte, dünne ln ohne Endflächen. Von Querflächen wurden gemessen (100) (001). *Unterschwefelsaures Beryllium.* Ein basisches Salz, O . 2 Se_2O_5 . 14 H_2O, entsteht, wenn Unterschwefelsäure mit schüssigem, frisch gefälltem Beryllerdehydrat längere Zeit irt wird, als farblose, zähe, gummiartige Masse, in Wasser absolutem Alkohol leicht löslich. *Unterschwefelsaures Eisen-ul*, $FeS_2O_6 . 7H_2O$, erhielt Er in gut ausgebildeten, symmetrischen ien, die mit den von Topsöe erhaltenen gut übereinstimmen. erliert über Chlorcalcium 3 Mol. Wasser. 1 Thl. löst sich in Thln. Wasser von 18,5°. *Unterschwefelsaures Eisenoxyd.* Die 1 Digestion der Unterschwefelsäure mit Eisenhydroxyd dar-llte Lösung des normalen Salzes läfst sich im Vacuum zu 1 braunrothen Syrup concentriren, der aber bald unter Ent-lung von schwefliger Säure sich zersetzt. Auch ein Versuch, eständigeres Doppelsalz mit unterschwefelsaurem Ammon zu ten, schlug fehl. *Basische Salze.* a) 8 Fe_2O_3 . S_2O_5 . 14 H_2O, t sich bei der Digestion von Eisenhydroxyd mit der Säure 15°, als braune, glänzende Masse von muscheligem Bruch. e_2O_3 . 2 S_2O_5, entsteht bei der Oxydation der Lösung des

Oxydulsalzes mit Wasserstoffhyperoxyd; es läfst sich im Vacuum zu einer braunrothen, öligen Flüssigkeit concentriren, die beim weiteren Stehen schweflige Säure entwickelt, während Eisenvitriol heraus krystallisirt. c) $3\,Fe_2O_3 . S_2O_5 . 8\,H_2O$. Versetzt man die weinrothe Lösung des b)-Salzes mit starkem Alkohol, so scheiden sich schwierig zu filtrirende Flocken dieses Salzes ab, die ge trocknet und zerrieben ein rothbraunes Pulver bilden. *Unter schwefelsaures Kobaltoxydul*, $CoS_2O_6 . 8\,H_2O$, erhielt Er wie Topsö in dunkelrothen, asymmetrischen Krystallen; sie sind leicht löslich in Wasser (1 Thl. löst sich in 0,49 Thln. Wasser von 19°), ver wittern in trockener Luft, zerfliefsen in feuchter. Aus alkoho lischer Lösung erhält man rosenrothe Prismen mit nur 6 Mol Wasser. *Unterschwefelsaures Kupfer*, $CuS_2O_6 . 5\,H_2O$, krystallisir beim freiwilligen Verdunsten, wie beim Einengen in gelinde Wärme, in schönen, oft sehr grofsen Krystallen, welche in warmer trockener Luft verwittern, in sehr feuchter zerfliefsen. 1 Thl Salz löst sich in 0,64 Thln. von 18,5°. Beim Abdampfen der Lösung bei 35 bis 40°, bis zur Krystallhaut, bilden sich glänzende blaue, gleichfalls asymmetrische Krystalle mit nur 4 Mol. Kry stallwasser. *Basische Salze* von verschiedenem Wassergehalt hat Er gleichfalls dargestellt. Ein Salz, $4\,CuO . S_2O_5 . 4\,H_2O$, erhielt Er als hellgrünes, lockeres Pulver beim Digeriren von frisch gefälltem Kupferhydroxyd mit einer concentrirten Lösung von unterschwefelsaurem Kupfer. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser verwandelt es sich schliefslich vollständig in schwarzes Kupferoxyd. Das Salz $4\,CuO . S_2O_5 . 3\,H_2O$ bildet sich beim Ver- mischen der Lösungen von essigsaurem Kupfer und unterschwefel- saurem Natrium sowie Erwärmen auf 70° als flockiger, blauer Niederschlag. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Lösungen von unterschwefelsaurem Kupfer mit essigsaurem Natron oder mit essigsaurem Kupfer erhitzt, als hellblaues, lockeres Pulver, unlöslich in Wasser. *Unterschwefelsaures Quecksilberoxyd*. Ein *basisches* Salz, $5\,HgO . 2\,S_2O_5$, bildet sich, wie schon Rammelsberg gefunden hat, beim Uebergiefsen von Quecksilberoxyd mit Unter- schwefelsäure. Dasselbe bleibt zum grofsen Theil als hellgelbes Pulver ungelöst zurück. Aus der Lösung läfst sich durch Alkohol

ch mehr von diesem Salz abscheiden. Beim Erhitzen verndelt es sich unter Zischen in schwefelsaures Quecksilberoxyd d -oxydul, Quecksilber und schweflige Säure. Durch einen opfen concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure erleidet es nfalls heftige Zersetzung. Das *normale Salz*, $HgS_2O_6 . 4H_2O$, ang ihm nur einmal darzustellen, als er frisch gefälltes Queckeroxyd mit einem Ueberschufs von Unterschwefelsäure acht ge lang bei gewöhnlicher Temperatur digerirte. Die erhaltene ung liefert beim Eindampfen anfangs Quecksilberoxydulsulfat, n grofse, durchsichtige Krystalle von prismatischem Habitus, che aus normalem unterschwefelsaurem Quecksilberoxyd beden. Von Wasser wurden sie unter Abscheidung eines ben, basischen Salzes zersetzt. Die Krystalle waren sehr unständig und liefsen sich nicht aufbewahren. *Unterschwefelsaures minium* erhielt Er beim Digeriren von Thonerdehydrat mit terschwefelsäure als Lösung, die sich nur schwierig krystallin läfst. Aus der zum Syrup über Schwefelsäure verdunsteten ssigkeit schiefsen farblose, dünne, durchsichtige Tafeln an, en krystallographische Untersuchung nicht möglich war; sie melzen gegen 60° unter partieller Zersetzung in ihrem Krystallser. Ihre Zusammensetzung ist $Al_2O_3 . 3S_2O_5 . 18H_2O$. Von 1 Krystallwasser gehen 6 Mol. über Schwefelsäure fort. — gen *Cerdioxydhydrat* und *Thalliumoxydhydrat* verhält sich die erschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur indifferent; itzt man die Lösung, so wirkt die entstehende schweflige Säure ucirend auf die Basen ein. — Derselbe [1]) hat ferner eine fse Anzahl isomorpher Mischungen oder *Molekülverbindungen* je zwei *unterschwefelsauren Salzen* dargestellt, welche auf Zusammenkrystallisiren überhaupt ein eigenthümliches Licht fen. Unter den Hyposulfaten existiren in erster Linie vier norphe Gruppen:

I. $R_2S_2O_6$, hexagonal-tetart. K.Rb.(Tl),
II. $R_2S_2O_6 . 2H_2O$, rhombisch Na.Li.Ag,
III. $RS_2O_6 . 4H_2O$, hexagonal-tetart. Pb.Sr.Ca,
IV. $RS_2O_6 . 6H_2O$, asymmetrisch Mg.Zn.Cd.Ni.Mn.

[1]) Ann. Chem. 246, 284 bis 306.

Bezüglich der ersten Gruppe krystallisirt das *Thalliumsalz* für sich monosymmetrisch. Mit dem *Kaliumsalz* zusammengebracht, bildet es jedoch nach Fock Mischkrystalle der hexagonalen Form. Bezüglich der zweiten Gruppe krystallisirt das *Natriumsalz* mit dem *Lithiumsalz* in den verschiedensten Verhältnissen zusammen. Das von Kraut[1]) beschriebene *Doppelsalz* $AgNaS_2O_6 . 2H_2O$ ist wohl besser als isomorphe Mischung aufzufassen. Bei einer Wiederholung des Kraut'schen Versuches erhielt Er prachtvoll ausgebildete Krystalle, in welchen Er einmal das Verhältniſs Ag : Na = 9 : 7 fand. In einem ähnlichen Verhältniſs, wie das unterschwefelsaure Thallium zu der ersten Gruppe, scheint das Baryumsalz zu der zweiten zu stehen. Für sich krystallisirt es monosymmetrisch, mit Natriumsalz zusammen, rhombisch. Ein Salz, im Verhältniſs Ba : Na = 1 : 2, welches Kraut[1]) und Schiff[2]) erhalten haben wollten, konnte Rammelsberg[3]) nicht erhalten. Auch Klüſs hat den Versuch von Kraut wiederholt und zwei Arten von Krystallanschüssen, einen glänzenden und einen trüben, matten, erhalten. Die glänzenden Krystalle sind rhombisch ($Na_2O : BaO = 15 : 1$). Die trüben Krystalle lieſsen sich auf die monosymmetrische Form zurückführen ($BaO : Na_2O = 25 : 1$). Der dritte Anschuſs enthielt Krystalle von der Form des reinen Natriumsalzes (Ba : Na = 3 : 5). Auch mit dem *Lithium*- und *Silbersalz* krystallisirt das *Baryumsalz* zusammen. Die Krystalle des ersten Anschuſses zeigten die monosymmetrische Form des Baryumsalzes ($Ag_2O : Ba = 1 : 2$). Der zweite Anschuſs bestand aus kurz prismatischen Krystallen von der rhombischen Form des Silbersalzes ($Ag_2O : Ba = 7 : 6$). Das *Kaliumsalz* krystallisirt mit keinem Salze der zweiten Gruppe zusammen. Aus einem Gemisch gleicher Moleküle *Thalliumsalz* und *Natriumsalz* setzte sich zuerst eine theils aus schuppigen, theils aus blätterigen Krystallen bestehende Masse ab, welche beide Salze enthielt, worauf sich die groſsen Krystalle des reinen Natriumsalzes abschieden. Die blätterigen Krystalle waren rhombisch; $a : b : c$

---

1) JB. f. 1861, 118. — 2) JB. f. 1858, 85. — 3) Rammelsberg, Krystall. Chemie I, S. 480.

),4788 : 1 : 0,7931. Formen, (010), (110), (011); Tl_2O : Na_2O) : 4. Die Mischung des *Thallium-* und *Lithiumsalzes* zeigt rsten wie im zweiten Anschufs die monosymmetrische Form reinen Thalliumsalzes, das auch nur Spuren des Lithium- s enthielt. Der dritte Anschufs bestand neben den zer- ichen Krystallen des reinen Lithiumsalzes aus besser aus- leten Krystallen des monosymmetrischen Systems; $a : b : c$ 3715 : 1 : 0,4288; $\beta = 87^0 49'$. Formen, (100), (110), (120), ($\bar{1}01$), ($\bar{1}11$), (111), (011). Das Verhältnifs des Thallium- zum Lithiumsalz war gleich 3:4. Die Mischung des *Thallium-* mit dem *Silbersalz* gab im ersten Anschufs Krystalle nur einer rahrscheinlich asymmetrische. $Tl_2S_2O_6 : Ag_2S_2O_6 = 2:1$. Die alle des zweiten Anschusses liefsen sich sämmtlich auf die bische Form des reinen Silbersalzes zurückführen. Eine ung des *Baryum-* und *Thalliumsalzes* schiefst in feinen n, seideglänzenden, concentrisch zu Gruppen angeordneten allen an. Dieselben entstehen auch, wenn das Baryumsalz in m Ueberschufs zugegen ist. Das Verhältnifs zeigt $3\,Tl_2S_2O_6$ S_2O_6. Ueber die Isomorphie der Glieder der dritten Gruppe sich hat bereits Sénarmont[1]) Mittheilung gemacht. Mit m- und Natriumsalz konnten keine Mischkrystalle erhalten n. Ferner hat Fock gezeigt, dafs das *Strontiumsalz* mit *Thalliumsalz* zusammen krystallisirt. Das Gleiche ist auch em *Blei-* und *Thalliumsalz* der Fall, deren Mischung dünn- ende Blättchen, $5\,Tl_2S_2O_6 . PbS_2O_6$, liefert. Bezüglich der pe IV haben Seine Versuche ergeben, dafs sie weder mit liedern der drei vorhergehenden Gruppen, noch mit dem imsalz, oder dem Thalliumsalz zusammen kystallisirt. Aufser chon genannten existiren noch drei Salze, $CuS_2O_6 . 5\,H_2O$, $)_6 . 7\,H_6O$, $CoS_2O_6 . 8\,H_2O$, welche ebenfalls asymmetrisch aber weder unter sich noch mit den asymmetrischen Salzen ruppe IV isomorph sind. Dagegen gelang es Ihm, das symmetrisch krystallisirende *Ammoniumsalz*, $[(NH_4)_2S_2O_6]_2$, mit den asymmetrischen Hyposulfaten, mit Ausnahme

[1]) Ann. Phys. [1] 86, 68.

des Magnesiumsalzes, zusammen in der monosymmetrischen Form zu erhalten. Sie können leicht aus den entsprechenden schwefelsauren Salzen erhalten werden, deren Lösung man mit der berechneten Menge unterschwefelsauren Baryts zersetzt. *Unterschwefelsaures Zink-Ammonium*, monosymmetrisch; $a:b:c = 2{,}0597:1:1{,}2042$; $\beta = 89^0 8'$, Formen, (010), (100), ($\bar{1}$01), (110), ($\bar{1}$11), (101). Farblose, kleine Krystalle, theils dünn tafelförmig, theils nach der Symmetrieaxe verlängert. Zusammensetzung der tafelförmigen Krystalle: $[2\,ZnS_2O_6 . 9\,(NH_4)_2S_2O_6]_2 . 33\,H_2O$, der prismatischen Krystalle: $ZnS_2O_6 . 5\,(NH_4)_2S_2O_6 . 9\,H_2O$. *Unterschwefelsaures Cadmium-Ammonium*, monosymmetrisch; $a:b:c = 2{,}1299:1:1{,}2263$; $\beta = 89^0 11'$; Formen, (010), (100), (101), ($\bar{1}$01), (110), (210), (011), (001), ($\bar{1}$11). Farblose, unvollkommen ausgebildete Krystalle, theils tafelförmig nach der Symmetrieebene, theils kurz prismatisch nach der Symmetrieaxe. Zusammensetzung annähernd $[CdS_2O_6 . 2\,(NH_4)_2S_2O_6]_2 . 9\,H_2O$. *Unterschwefelsaures Eisenoxydul-Ammonium.* Der erste Anschufs bestand aus Krystallen des reinen Eisensalzes, der zweite und dritte Anschufs enthielt neben diesen Krystallen noch schwach grün gefärbte, gröfsere Krystalle, theils kurz prismatisch nach der Verticalaxe, theils tafelförmig nach der Symmetrieebene, bisweilen nach der Symmetrieaxe verlängert, monosymmetrisch; $a:b:c = 2{,}0564:1:1{,}1907$; $\beta = 89^0 9'$; Formen, (010), (100), (101), ($\bar{1}$01), (110), (111), ($\bar{1}$11). Zusammensetzung, $FeS_2O_6 . 3\,(NH_4)_2S_2O_6 . 6\,H_2O$. Mischungen im Verhältnifs von 1 Eisensalz auf 4 Ammoniumsalz gaben im ersten Anschufs ausschliefslich Krystalle von der Form der obigen Verbindung, welche jedoch die Zusammensetzung $[2\,Fe_2S_2O_6 . 9\,(NH_4)_2S_2O_6]_2 . 33\,H_2O$ besafsen. *Unterschwefelsaures Manganoxydul-Ammonium.* Der erste und zweite Anschufs bestand aus unterschwefelsaurem Ammon, der dritte aus unterschwefelsaurem Mangan, der vierte enthielt daneben noch kleinere, monosymmetrische Krystalle, (010), (100), (110), ($\bar{1}$01), (101), ($\bar{1}$11), (111), isomorph mit dem Zinksalz. Zusammensetzung $[2\,MnS_2O_6 . 9\,NH_4)_2S_2O_6]_2 . 33\,H_2O$. *Unterschwefelsaures Nickel-Ammonium.* Neben dem reinen, schon von Topsöe beschriebenen Nickelhyposulfat wurden im zweiten Anschufs grün gefärbte, zum Theil gröfsere Krystalle, $[2\,NiS_2O_6 . 9\,(NH_4)_2S_2O_6]_2 . 33\,H_2O$, meist

tafelförmig nach der Symmetrieebene, seltener kurz prismatisch erhalten. Monosymmetrisch, $a:b:c = 2,0643:1:1,2077$; $\beta = 89^{0}4'$, Formen, (010), (100), (110), (101), ($\bar{1}01$), (011), ($\bar{1}11$). *Unterschwefelsaures Kobalt-Ammonium.* Das im zweiten und besonders im dritten Anschufs ausgeschiedene Mischsalz $[2\,CoS_2O_6 \,.\, 9(NH_4)_2S_2O_6]_2 \,.\, 33\,H_2O$ bildete röthlich gefärbte Krystalle, meist nach der Symmetrieaxe verlängert, zum Theil auch tafelförmig nach der Symmetrieebene. Monosymmetrisch, $a:b:c = 2,0594:1:1,2045$; $\beta = 89^{0}6'$, Formen, (010), (100), ($\bar{1}01$), (101), (110), (111). *Unterschwefelsaures Aluminium-Ammonium*, $Al_2(S_2O_6)_3 \,.\, (NH_4)_2S_2O_6 \,.\, 27\,H_2O$, bildet grofse, farblose, nach der Symmetrieaxe verlängerte, zerfliefsliche Krystalle. Monosymmetrisch, aber nicht isomorph mit den vorhin beschriebenen; $a:b:c = 5,2672:1:3,6620$, $\beta = 68^{0}7'$, Formen, (001), (101), ($\bar{1}01$), (111), ($\bar{1}11$), (100). *Unterschwefelsaures Kupfer-Ammonium*, $2\,CuS_2O_6 \,.\, (NH_4)_2S_2O_6 \,.\, 8\,H_2O$, bildet hellblaue, grofse, meist kurzprismatische, zum Theil auch tafelförmige Krystalle. Monosymmetrisch, $a:b:c = 0,6874:1:0,3549$, $\beta = 84^{0}30'$, Formen, (010), (001), (110), (120), (130), (011), (111). Zur Erklärung der Thatsache, dafs das monosymmetrische Ammoniumsalz mit den asymmetrischen Salzen der Gruppe IV isomorphe Mischungen im monosymmetrischen System eingeht, kann man wohl schliefsen, dafs jenen Salzen auch eine monosymmetrische, unter gewöhnlichen Umständen labile Modification zukommt.

A. Villiers [1]) hat die Krystallform des *Natriumtrithionats*, $Na_2S_3O_6 \,.\, 3\,H_2O$, ermittelt. Es sind orthorhombische Prismen mit aufgesetzten Domen. Die Kantenwinkel der Prismenflächen sind $126^{0}30'$ und $116^{0}40'$, die Endkantenwinkel $124^{0}50'$ und $105^{0}10'$. Die Winkel der Domenflächen $110^{0}14'$.

Th. Curtius und F. Henkel [2]) haben unter Wiederaufnahme einer von Curtius [3]) früher abgebrochenen Untersuchung im Gegensatz zu den Beobachtungen von Lewes [4]) und Shaw [5]),

---

[1]) Compt. rend. **106**, 1056; Bull. soc. chim. [2] 49, 916. — [2]) J. pr. Chem. [2] 37, 137. — [3]) JB. f. 1881, 169. — [4]) JB. f. 1881, 168; f. 1882, 31. — [5]) JB. f. 1883, 290.

nach welchen eine nur zur Hälfte neutralisirte Wackenroder'sche Lösung *tetrathionsaure* und *pentathionsaure Salze* geben soll, gezeigt, dafs die halb neutralisirte Wackenroder'sche Lösung, ebenso wie die vollständig neutralisirte[1]) nur *tetrathionsaure Salze* enthält. Ihre Resultate lassen sich im Folgenden zusammenfassen. Die mit Baryumcarbonat vollkommen neutralisirte Wackenroder'sche Lösung besteht aus reinem *tetrathionsaurem Baryum*, $BaS_4O_6 . 2H_2O$. Versetzt man die mit irgend einer Base neutralisirte Wackenroder'sche Lösung mit dem gleichen Volumen der ursprünglichen Flüssigkeit, so besteht das Filtrat aus einer Auflösung von saurem tetrathionsaurem Salz, aus welchem die betreffenden Salze entweder durch Eindampfen oder durch Fällen mit Alkohol und Aether als vollkommen einheitliche Producte gewonnen werden. Diese sauren Tetrathionate sind viel beständiger als die neutralen Salze. Das saure *Zinksalz*, $(S_4O_6H)_2Zn$, durch Neutralisiren von Wackenroder's Flüssigkeit mit basisch kohlensaurem Zink dargestellt, krystallisirt wasserfrei aus Alkohol in kleinen, verfilzten Nadeln, aus Wasser in anisotropen Krystallbüscheln, ist etwas hygroskopisch und löst sich aufserordentlich leicht in Wasser und Alkohol. Im Schmelzröhrchen zersetzt es sich wenig über 100°. Das *saure Mangansalz*, $(S_4O_6H)_2Mn$, auf analoge Weise gewonnen, krystallisirt aus Alkohol wasserfrei in zart rosenroth gefärbten Täfelchen, aus Wasser in kleinen anisotropen, mit Wasser und Alkohol zerfliefslichen Nadelbüscheln. Das *neutrale Kupfersalz* scheidet sich aus concentrirter wässeriger Lösung anfangs durch Alkohol als Oel ab, das auf weiteren Zusatz von reinem Alkohol in himmelblauen Kryställchen erstarrt, die sich jedoch sehr rasch dunkelbraun färben. Auch beim Eindampfen der *sauren Kupfersalz*lösung tritt partielle Abscheidung von Schwefelkupfer ein. Das concentrirte Filtrat erstarrt über Schwefelsäure zu einer himmelblauen, krystallinischen Masse, welche in Alkohol gelöst, durch Aether in kleinen, hellblauen Kryställchen niedergeschlagen wird, die sich im Vacuum rasch

[1]) Vgl. Spring, JB. f. 1879, 204; f. 1880, 258; f. 1881, 163; f. 1882, 231; Smith und Takamatsu, JB. f. 1880, 259; f. 1881, 163; f. 1882, 231.

gelb färben. Noch empfindlicher als die wässerige Lösung ist die alkoholische, die sich schon in der Kälte nach wenigen Augenblicken unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt. Diese sauren Salze zeigen sämmtlich die Reactionen, die Lewes[1]) für die von Ihm erhaltenen pentathionsauren Salze angegeben hat.

H. Debus[2]) hat eine sehr ausführliche Untersuchung über die Zusammensetzung der Wackenroder'schen Flüssigkeit[3]) und über die Bildungsweise der darin vorkommenden Körper veröffentlicht. Die Wackenroder'sche Flüssigkeit stellt man dadurch her, dafs man in 480 ccm einer beinahe gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser bei einigen Graden über Null zwei bis drei Stunden lang einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff einleitet; man läfst darauf die Flüssigkeit, welche noch viel unzersetzte schweflige Säure enthalten mufs, in verschlossener Flasche im Dunkeln ein bis zwei Tage stehen und wiederholt die Operation, indem man wieder ein bis zwei Stunden lang Schwefelwasserstoff einleitet, ein bis zwei Tage stehen läfst, und in dieser Weise die Behandlung mit Schwefelwasserstoff fortsetzt, bis die schweflige Säure vollständig zersetzt ist, wozu im Ganzen 10 bis 14 Tage nöthig sind. Die Beendigung ist als erfolgt anzusehen, wenn die Lösung nach 10- bis 12stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr nach schwefliger Säure riecht. Die so gewonnene Wackenroder'sche Lösung bildet eine in dicken Schichten undurchsichtige, in dünnen roth durchscheinende Emulsion. Durch Erwärmen wird sie mehr durchscheinend, durch Abkühlung mehr undurchsichtig. Ein darin befindlicher Niederschlag von Schwefel läfst sich durch Filtration abtrennen, der in Suspension befindliche geht jedoch durch das Filtrirpapier hindurch. Die Wackenroder'sche Lösung enthält auf Grund Seiner Versuche folgende Substanzen: a) *flüssigen Schwefel* in äufserst feinen Tröpfchen in Suspension; b) *Schwefel* in Lösung als colloïdalen Schwefel, ähnlich der in Wasser gelösten Kieselsäure; c) Schwefelsäure; d) kleine Mengen

---

[1]) JB. f. 1881, 168; f. 1882, 231. — [2]) Ann. Chem. **244**, 76 bis 189; Chem. Soc. J. **53**, 278 bis 357. — [3]) JB. f. 1847 und 1848, 374.

von *Trithionsäure*; e) *Tetrathionsäure*; f) *Pentathionsäure*; g) eine oder mehrere noch höher geschwefelte *Polythionsäuren*, wahrscheinlich *Hexathionsäure*. Die Pentathionsäure der Lehrbücher ist also ein Gemenge von wenigstens vier Thionsäuren, von denen einer allerdings die Zusammensetzung S_5O_5 zukommt. Bezüglich des in der Lösung befindlichen Schwefels liegt eine bis jetzt noch nicht unterschiedene Modification desselben vor, nämlich *Schwefel im Colloïdalzustande*. Er besitzt alle Eigenschaften, welche Graham als charakteristisch für die Colloïde hervorhebt, Mangel an Diffusionsfähigkeit, Abscheidung desselben durch schwache Kräfte, wie beim Stehen oder Abdampfen, Zusatz von Kochsalz, Kohle, Baryumsulfat etc.; die Wackenroder'sche Lösung ist eine Emulsion; der in kleinen Tröpfchen in der Flüssigkeit suspendirte Schwefel spielt die Rolle des Oels einer gewöhnlichen Emulsion, und der in Auflösung befindliche Schwefel functionirt wie Gummi oder Eiweifs, er verhindert die Vereinigung der Schwefeltröpfchen zu gröfseren Massen. Beim Abdampfen wird der gelöste Schwefel gröfstentheils abgeschieden und die so erhaltene klare saure Flüssigkeit ist die in den Lehrbüchern beschriebene *Pentathionsäure*. Auf dem Wasserbade läfst sich dieselbe nicht weiter als bis zum spec. Gewicht 1,3 ohne Zersetzung concentriren, im luftverdünnten Raume konnte Er sie jedoch ohne weitere Veränderung bis zum spec. Gewicht 1,462 verdampfen. Die so erhaltene Flüssigkeit ist ein sehr saures, stark lichtbrechendes Liquidum, welches mit Wasser verdünnt auf Zusatz von Kochsalz keinen Niederschlag giebt, also keinen Schwefel gelöst enthält. Je nach Concentration läfst sich die Wackenroder'sche Flüssigkeit kürzere oder längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren; nach mehreren Monaten beginnt eine langsame Zersetzung unter Abscheidung von prismatischem Schwefel und Entwickelung von schwefliger Säure, welche jedoch nach zwei Jahren noch nicht vollendet ist. Es scheint, dafs die Bestandtheile der Wackenroder'schen Lösung auch im festen Zustande existiren können. Bei einem Versuche war alle Flüssigkeit verdampft, der mit Schwefelkrystallen durchsetzte Rückstand, mit Wasser behandelt, gab unter Zurücklassung des Schwefels

ine Lösung, welche sich wie die Flüssigkeit vor dem Verdunsten ur Trockne verhielt. Er hat ferner die von Kefsler[1]) zur estimmung der Polythionate benutzte Methode, Zersetzung der uecksilbersalze durch kochendes Wasser, mittelst reinem Kalium-ntathionat geprüft und dieselbe auch für die *Pentathionsäure* auchbar gefunden. Danach zersetzen sich die bei der Ein-rkung von Quecksilbercyanid auf die Polythionate erhaltenen *ecksilbertri-*, *Quecksilbertetra-* und *Quecksilberpentathionate* ch den Gleichungen: $HgS_3O_6 = HgS + 2SO_3$; $HgS_4O_6 =$;$S + S + 2SO_3$; $HgS_5O_6 = HgS + S_2 + 2SO_3$. Bei der ırstellung von reinem *Kaliumpentathionat* hat man dem Um-ınde Rechnung zu tragen, dafs auf Zusatz von Kalilösung zu r Wackenroder'schen Flüssigkeit augenblicklich Abschei-ıng von Schwefel stattfindet. Das Pentathionat ist so empfind-:h gegen freie Basen, dafs auch die geringste Menge sofortige ›rsetzung bewirkt. Dadurch erklärt es sich, warum man nach ›m gewöhnlichen Verfahren nur Zersetzungsproducte des Penta-ionats erhält. Da die Säuren der Wackenroder'schen lüssigkeit nicht flüchtige starke Säuren sind, welche mit Leichtig-›it die Salze mit flüchtigen Säuren zersetzen, so kann man urch Anwendung von Kaliumacetat sämmtliche Pentathionsäure er Wackenroder'schen Lösung ohne Zersetzung in das Kalium-ılz verwandeln. Das auf diese Weise durch Verdunsten erhaltene alz wird aus schwefelsäurehaltigem Wasser wieder umkrystallisirt. r erhielt derart aus 43 ccm einer Wackenroder'schen Flüssigkeit ›m spec. Gewicht 1,343 6,35 g Kaliumtetrathionat und 5 g sehr ›ines Kaliumpentathionat. In den Mutterlaugen war noch viel ›n diesen beiden Salzen vorhanden. Die schönen Krystalle des aliumpenthathionats lassen sich leider nicht aufbewahren, was ›n dem in Rissen und Hohlräumen eingeschlossenen Wasser ›rrührt. Pulvert man dieselben und wäscht das Pulver mit ›rdünntem Alkohol, so kann es in einem Exsiccator Jahre lang ıfbewahrt werden. Das Kaliumpentathionat läfst sich auch ıs reinem Wasser umkrystallisiren. Zu diesem Zwecke erhitzt

[1]) JB. f. 1847 u. 1848, 374; f. 1879, 204.

man das Wasser auf 50° und trägt dann Pulver von Kaliumpentathionat unter stetem Umrühren bis zur Sättigung des Wassers ein, giefst die Lösung auf ein gefaltetes Filter und sammelt das Filtrat in einem kleinen Becherglase, worin sofort die Krystallisation in langen Prismen beginnt. Die zahlreichen Analysen des reinen Kaliumpentathionats führten zu der Zusammensetzung $2 K_2 S_5 O_6 . 3 H_2 O$. Es krystallisirt je nach Umständen in sechsseitigen Tafeln, $^1/_4$ Zoll langen Prismen oder in vierseitigen rhombischen Tafeln. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol. Die Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abscheidung von Schwefel. Eine 10procentige Lösung kann längere Zeit ohne merkliche Zersetzung gekocht werden, zuletzt entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff. Silber- und Kupferblech werden davon geschwärzt, Jodlösung aber erst im Laufe von 24 Stunden entfärbt. Mit Platinschwarz geschüttelt, wird sie sofort sauer. Chamäleonlösung scheidet Manganhyperoxyd ab. Als charakteristische Reactionen der *Pentathionate* sind die folgenden zu nennen: Silbernitratammoniak bewirkt in Lösungen von Kalium-, Ammonium- oder Baryumpentathionat sogleich eine intensive braune Färbung und nach und nach einen schwarzen Niederschlag; Kaliumhydroxyd giebt mit Pentathionaten sogleich eine starke Trübung von ausgeschiedenem Schwefel; Ammoniak zwar nicht sogleich, aber nach einigen Stunden eine Trübung von ausgeschiedenem Schwefel. Setzt man zu einem Pentathionat Ammoniak und dann Schwefelwasserstoff, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von weifsem Schwefel; eine ammoniakalische Lösung von Quecksilbercyanid giebt mit Kaliumpentathionat allmählich, beim Kochen sogleich einen schwarzen Niederschlag; Eisenchlorid, Bleinitrat, Kupferchlorid, -acetat, Kobaltnitrat, Zinksulfat, Kupfersulfat, Bleiacetat und Salzsäure bringen keine Veränderung hervor. Zur Erkennung und Unterscheidung der *Polythionate*, der *Thiosulfate*, der *Sulfite*, sowie der Auflösung von Zink in schwefliger Säure können folgende Reactionen dienen. Mercuronitrat giebt mit *Tetra-* und *Pentathionaten* schön gelbe, mit den übrigen Salzen schwarze Niederschläge; Kupfersulfat verändert die genannten Salze bei gewöhnlicher Temperatur nicht. In der Siede-

itze giebt es mit Kaliumtrithionat und -thiosulfat einen schwarzen nd mit der Auflösung des Zinks in schwefliger Säure einen kupfer- then Niederschlag. In einer Lösung von Ammoniumsulfat ent- eht bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbe Fällung. Salzsäure wirkt in Lösungen der *Thiosulfate* schon nach einer Minute, denen der *Trithionate* erst nach 10 Minuten eine Trübung von ıwefel und Entwickelung von schwefliger Säure. Eisenchlorid bt schweflige Säure, Ammoniumsulfit oder die Lösung von Zink schwefliger Säure rothbraun. Nur die mit Ammoniumsulfit eugte Färbung hält sich unverändert, die mit schwefliger Säure d bald gelb und die mit Zink und schwefliger Säure farblos. Polythionate werden von dem Eisenchlorid nicht verändert. lorbaryum giebt in Thiosulfatlösungen einen weifsen, krystallini- ıen Niederschlag; Kaliumpenta- und -tetrathionat lassen sich bst in der Siedehitze damit ohne sichtbare Veränderung mischen. liumtrithionat wird in der Kälte durch Chlorbaryum nicht ver- dert, in der Siedehitze entsteht jedoch ein weifser, in Säuren löslicher Niederschlag. *Zinkpentathionat* wurde durch Versetzen r Wackenroder'schen Flüssigkeit mit Zinkacetat und Ver- nstung der Mischung als weifse krystallinische Masse erhalten. im Umkrystallisiren unter Zusatz von etwas Schwefelsäure ystallisirte zuerst Zinksulfit heraus, die Mutterlauge verwandelte h über Stücken von Kalihydrat in eine weifse, porcellanartige asse, welche sich beim Aufbewahren zersetzte. *Kupferpentathionat*, $uS_5O_6 . 4H_2O$, erhielt Er in schönen blauen Krystallen auf folgende eise: 20 g essigsaures Kupfer in 250 ccm Wasser gelöst, wurden it 45 ccm Wackenroder'scher Flüssigkeit von 1,325 spec. wicht versetzt und an einem zugigen Orte freiwillig verdunstet. ich zwei Tagen war die Essigsäure verdampft und ein blauer ystallkuchen vorhanden, der durch Pressen zwischen Papier n Mutterlauge befreit und in mit einigen Tropfen Schwefelsäure rsetztem Wasser gelöst wurde. Das Filtrat schied beim frei- lligen Verdunsten feine, lange, haarförmige Nadeln ab, so dafs s Ganze einer Gallerte glich. Die Krystalle, zwischen Papier prefst und über Schwefelsäure gestellt, färbten sich braun wie ıpferoxydul und lösten sich hierauf nur noch theilweise in

Wasser. Das unzersetzte Kupferpentathionat löst sich leicht in Wasser zu einer blauen Flüssigkeit, welche mit Silbernitratammoniak, Kalihydrat, Mercuronitrat wie ein Pentathionat reagirte. — Aufser der Pentathionsäure, Tetrathionsäure und Spuren von Trithionsäure enthält die Wackenroder'sche Flüssigkeit noch andere Säuren, welche in den Mutterlaugen des Kaliumpenta- und -tetrathionats enthalten sind. Zu deren Gewinnung werden die vereinigten Mutterlaugen mit Kaliumacetat versetzt und wird der nach dem Abpressen eine gelbliche, schmierige Masse bildende Rückstand in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, sowie die Auflösung, nachdem man wiederholt ausgeschiedene kleine Mengen Schwefel abfiltrirt hatte, verdunstet. Die erste Krystallisation bestand aus Kaliumpenta- und -tetrathionat, die zweite aus gelben, warzenförmigen Gebilden, die dritte aus sechsseitigen Blättchen, die vierte wieder aus Warzen. Die beiden warzigen Abscheidungen wurden vereinigt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Diese Substanz scheint *Kaliumhexathionat*, $2 K_2 S_6 O_6 . 3 H_2 O$, mit etwas Schwefel und Sulfat verunreinigt, zu sein. Ohne beigemengten Schwefel erhielt Er es in kleiner Menge zwischen der fünften und sechsten Krystallisation. Das Salz löst sich vollkommen klar in Wasser, die Lösung zersetzt sich jedoch, auch bei Gegenwart von Schwefelsäure, beim Verdampfen (Unterschied von Penta- und Tetrathionaten). Gegen Mercuronitrat, Kalihydrat, Silbernitratammoniak verhält sich die Lösung wie Pentathionat; Ammoniak bewirkt dagegen sogleich einen reichlichen Niederschlag von Schwefel. Die Anwesenheit einer Hexathionsäure in der Wackenroder'schen Lösung wurde von Ihm auch auf indirectem Wege bestätigt. — Die Bildungsweise der in der Wackenroder'schen Flüssigkeit enthaltenen Säuren behandelt der zweite Abschnitt der umfangreichen Abhandlung, in welchem hauptsächlich das Verhalten der Polythionate zu Wasser, Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure untersucht wurde. 1. *Verhalten der Kaliumpolythionate in wässeriger Lösung.* Wird eine concentrirte Lösung von *Kaliumpentathionat* in einem Becherglase mehrere Monate sich selber überlassen und das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit zersetzt, so beginnt nach etwa zwei

Tagen die Abscheidung von Schwefel, die jedoch so langsam fortschreitet, dafs nach drei Monaten noch unzersetztes Pentathionat vorhanden war. Die Zersetzung scheint nach der Gleichung $K_2S_5O_6 = K_2S_4O_6 + S$ vor sich zu gehen. Auch das *tetrathionsaure Kalium* erleidet in wässeriger Lösung bei längerer Aufbewahrung eine langsame, chemische Zersetzung, wobei Kaliumpenta- und -trithionat, Kaliumsulfat und schweflige Säure die Umwandlungsproducte sind. Das *Kaliumtrithionat* zersetzt sich in wässeriger Lösung in Kaliumsulfat, schweflige Säure und Schwefel. Der Schwefel scheidet sich jedoch nicht ab, sondern verwandelt das Trithionat in Tetra- resp. Pentathionat. Versuche, ob auch der gewöhnliche Schwefel sich in Tetrathionat löse, ergaben jedoch im Gegensatz zu den Angaben von Spring[1]) ein negatives Resultat. Setzt man zu einer Lösung von Tetrathionat überschüssiges Bromwasser, so wird der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt; fügt man jedoch das Reagens in kleinen Mengen nach und nach zur Lösung des Tetrathionats, so wird Schwefel ausgeschieden, der sich indefs beim Umrühren wieder löst. Unter diesen Bedingungen entsteht Penta- und Hexathionat. 2. *Verhalten der Polythionate bei Gegenwart von Wasser und Säuren.* Kleine Mengen von Salzsäure verzögern, gröfsere Mengen derselben, sowie auch Schwefelsäure, verhindern die freiwillige Zersetzung des Kaliumpentathionats. Auch die Zersetzung des Kaliumtetrathionats in Penta- und Trithionat wird durch Schwefelsäure verhindert. Wie die Kaliumsalze, so verhalten sich auch die entsprechenden Säuren, wie sich aus dem Verhalten einer Wackenroder'schen Flüssigkeit ergiebt. Die *Penta-* und *Tetrathionsäure* scheiden Schwefel ab, indem sie in *Trithionsäure* übergehen, und letztere zerfällt ihrerseits in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure. In dem Mafse als sich die letztere anhäuft, wird die Veränderung der Polythionsäuren erschwert und schliefslich ganz aufgehoben. Versuche, ob auch die Luft Einflufs auf die Zersetzung der Polythionate ausübt, ergaben, dafs in luftleeren Röhren die Zersetzung schneller

[1]) JB. f. 1881, 163.

erfolgt. Den Schlüssel zu diesen gegenseitigen, auch in umgekehrter Richtung erfolgenden Reactionen scheinen die von Thomsen [1]) gefundenen *Bildungswärmen* dieser Körper zu geben. Danach ist:

			Differenz
Dithionsäure, S_2, O_5, aq.	211 080	cal.	9320
Trithionsäure, S_3, O_5, aq.	201 760	„	
Tetrathionsäure, S_4, O_5, aq.	192 430	„	9330
Pentathionsäure, S_5, O_5, aq.	183 110	„	9320
Kaliumdithionat, S_2, O_6, K_2	415 720	„	9870
Kaliumtrithionat, S_3, O_6, K_2	405 850	„	
Kaliumtetrathionat, S_4, O_6, K_2	397 210	„	8640

Daraus ergiebt sich, dafs, wenn man von der Dithionsäure oder ihrem Kaliumsalz ausgeht und durch Schwefelzufuhr dieselben in hohe *Polythionate* verwandelt, für jedes derart zugeführte Schwefelatom circa 9000 cal. gebunden werden. Bei der Zersetzung eines Polythionats, z. B. des Tetrathionats in Trithionat und Schwefel, wird dieselbe Wärmemenge frei; diese Energie ist aber ausreichend, um die Verbindung des Schwefelatoms mit einem anderen Molekül Kaliumtetrathionat zu Pentathionat zu vermitteln. Bei der Zersetzung von 1 Mol. Kaliumtrithionat in Kaliumsulfat, schweflige Säure und Schwefel werden 19430 cal. frei, eine Wärmemenge, welche hinreicht, um die Verbindung von zwei Atomen Schwefel mit unzersetztem Tri- und Tetrathionat zu ermöglichen. Da nun die Bildungen und Zersetzungen unter denselben äufseren physikalischen Bedingungen in einer und derselben Flüssigkeit vor sich gehen, so folgt aus diesem Verhalten mit Nothwendigkeit, dafs in einer Auflösung, welche Kaliumpenta-, tetra- und -trithionat enthält, ununterbrochen Zersetzung und Wiederbildung dieser Salze stattfinden mufs, d. h. dafs fortwährend Schwefelatome von einem Salz zum anderen wandern. Es wird sich schliefslich ein Gleichgewichtszustand zwischen den drei Salzen herausstellen, und dieser würde andauern, wenn nicht das Kaliumtrithionat sich in Sulfat, schweflige Säure und Schwefel zersetzte, eine Zersetzung, welche nicht, wie die des Pentathionats, durch Schwefelsäure verhindert wird.

[1]) Thermochemische Untersuchungen 2, 264; 3, 236.

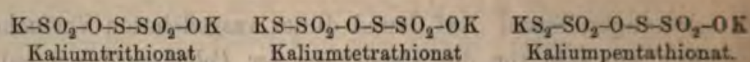
Diese Zersetzung des Kaliumpentathionats kann mit der des *Ozons* und *Wasserstoffhyperoxyds* in Parallele gestellt werden. Er berichtete dann über Seine Versuche der Einwirkung des *Schwefelwasserstoffs* auf die verschiedenen *Polythionsäuren.* Sättigt man eine Lösung von *Pentathionsäure* mit Schwefelwasserstoff und überläſst sie sich selbst, so findet eine reichliche Abscheidung von Schwefel statt und auſser einer Spur von Trithionsäure findet sich nichts mehr in der Lösung; eine Auflösung von Kaliumpentathionat in ähnlicher Weise behandelt, giebt viel Schwefel und die Gegenwart von Kaliumthiosulfat nebst -trithionat. Auf *Tetrathionsäure* wirkt Schwefelwasserstoff gemäſs der Gleichung $H_2S_4O_6 + 5 H_2S = 6 H_2O + 9 S$, also unter Bildung von Schwefel ein. *Trithionsäure*, die, sich selbst überlassen, in fortwährender aber langsamer Zersetzung in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel sich befindet, wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, im Gegentheil, sie scheint durch die Anwesenheit desselben beständiger zu werden. Anders verhält sich ein Gemenge der drei Säuren. In einer Lösung, die neben Trithionsäure auch noch Tetra- und Pentathionsäure enthält, wird auch die erstere durch den Schwefelwasserstoff angegriffen, indem der aus den beiden letzteren sich im Statu nascendi abscheidende Schwefel mit der Trithionsäure sich vereinigt und so Tetra- und Pentathionsäure bildet, die dann der Wirkung des Schwefelwasserstoffs anheimfallen. — Bezüglich der Einwirkung der *schwefligen Säure* auf die *Polythionsäuren* ergaben Seine Versuche Folgendes. Die schweflige Säure entzieht der *Pentathionsäure* Schwefel, mit letzterem eine gelbe, sich wie unterschweflige Säure verhaltende Flüssigkeit bildend, die sich beim Aufbewahren langsam in Schwefel und schweflige Säure zerlegt. Durch den Schwefelverlust geht die Pentathionsäure in Tri- und Tetrathionsäure über, die sich jedoch wieder zum Theil durch den abscheidenden Schwefel in Pentathionsäure verwandelt. Gleichgewicht wird eintreten, wenn in jedem Zeittheil eben so viel Pentathionsäure gebildet als zersetzt wird. Aehnlich verhält sich die schweflige Säure gegenüber dem Kaliumpentathionat, mit dem Unterschiede, daſs hier die Zersetzung vollständig ist, indem neben Trithionat nur Thiosulfat

auftritt. Daraus ergiebt sich die wichtige Thatsache, dafs die zur Darstellung des Kaliumpentathionats dienende Wackenroder-sche Flüssigkeit keine schweflige Säure enthalten darf. Von theoretischem Interesse ist namentlich auch die Einwirkung von *neutralem Kaliumsulfit* auf *Kaliumpentathionat*. Es entwickelte sich dabei sofort eine reichliche Menge von schwefliger Säure mit Abscheidung von etwas Schwefel, und in der Lösung liefs sich reichlich Thiosulfat nachweisen. Auch auf *Tetrathionsäure* wirkt schweflige Säure ein, indem sich nach einigen Tagen die Mischung gelb färbt, ohne jedoch Schwefel abzuscheiden. Nach einiger Zeit verflüchtigt sich die schweflige Säure und mit ihr verschwindet auch die gelbe Farbe, aber ohne Abscheidung von Schwefel. In der Flüssigkeit liefs sich nun Tri- und Pentathionsäure nachweisen. Mischt man eine Wackenroder'sche Flüssigkeit mit schwefliger Säure, so entzieht diese den Polythionsäuren Schwefel, auf der einen Seite *Trithionsäure*, auf der anderen eine gelbe Flüssigkeit bildend, welche sich wie eine Lösung von Schwefel in schwefliger Säure verhält. Wird nun gleich nach dieser Verwandlung die schweflige Säure verflüchtigt, so wandert der Schwefel wieder zurück zur Trithionsäure, um mit derselben von Neuem Tetra- und Pentathionsäure zu bilden, und so die ursprüngliche Zusammensetzung der Flüssigkeit wieder herzustellen. Die schweflige Säure führt aber den gelösten Schwefel allmählich in unlösliche Modificationen über und bewirkt dadurch eine langsame Abscheidung desselben. Wird daher die mit schwefliger Säure versetzte Wackenroder'sche Flüssigkeit sich selbst überlassen, so sondert sich ein Theil des Schwefels ab und die Lösung mufs jetzt Trithionsäure enthalten und zwar um so mehr, je länger die schweflige Säure haltende Lösung aufbewahrt wird. Es ist jedoch auch nach jahrelangem Aufbewahren die vollständige Zerstörung der Pentathionsäure nicht nachzuweisen, was wahrscheinlich durch den reciproken Charakter aller dieser Reactionen, die Wiedervereinigung des in der schwefligen Säure gelösten Schwefels mit der Trithionsäure veranlafst wird. Bezüglich des Einflusses der Zeit auf die Bildung der *Pentathionsäure* ergaben Seine Versuche, dafs, obgleich eine concentrirte Lösung

von *schwefliger Säure* sofort mit *Schwefelwasserstoff* reagirt, kleine Mengen beider Substanzen in einer Wackenroder'schen Flüssigkeit mehrere Tage ohne Zersetzung neben einander bestehen können. Es erklärt sich dies dadurch, daſs die schwache Verbindung, welche die schweflige Säure mit Schwefel eingeht, der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs länger widersteht als die freie Säure, sowie dadurch, daſs Flüssigkeiten, welche Substanzen im colloidalen Zustande enthalten, wie dies bei der Wackenroder'schen Flüssigkeit in Bezug auf den Schwefel der Fall ist, der Diffusion von anderen Flüssigkeiten einen groſsen Widerstand entgegensetzen, und daſs auch die Bewegung von Gasmolekeln in solchen gummiartigen Flüssigkeiten sehr schwerfällig und langsam von statten gehen wird. Es folgt aus Seinen Versuchen ferner, daſs in der Wackenroder'schen Flüssigkeit eine Verbindung der *schwefligen Säure* mit *Schwefel* vorhanden ist, welche langsam, im Laufe mehrerer Tage Tri- und Pentathionsäure bildet. Diese Verbindung ist die gelbe, schon mehrfach erwähnte lose Verbindung von Schwefel und schwefliger Säure. In vieler Beziehung verhält sich dieselbe wie eine einfache Lösung von Schwefel in schwefliger Säure, indem sie der Luft ausgesetzt, Schwefel abscheidet, ehe sich Tri- und Pentathionsäure aus ihr gebildet haben. Er betrachtet sie jedoch als *unterschweflige Säure*, S_2O_2, indem sie mit Basen die Thiosulfate bildet. Diese unterschweflige Säure ist übrigens nur in einem groſsen Ueberschuſs von schwefliger Säure beständig. Ist weniger von der letzteren vorhanden, so condensirt sie sich zu Pentathionsäure. Die Quantität der *Pentathionsäure* in der Wackenroder'schen Flüssigkeit wird demnach von der Darstellungsweise abhängen. Sie wird gröſser sein, wenn Schwefelwasserstoff mit längeren Unterbrechungen (Pausen von 24 bis 48 Stunden), als wenn er ohne Unterbrechung in eine Lösung von schwefliger Säure bis zum Verschwinden der letzteren eingeleitet wird. Seine in dieser Richtung angestellten Versuche bestätigten in der That [diese] Theorie. Ist dieselbe richtig, so müssen sich auch Pentathionate durch Einwirkung von schwefliger Säure auf *Kaliumthiosulfat* erhalten lassen. 5 g krystallisirtes Kaliumthiosulfat

wurden in 100 ccm einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure eingetragen. Es bildete sich eine intensiv gelbe Flüssigkeit ohne Abscheidung von Schwefel, diese Flüssigkeit konnte eine Woche oder länger ohne jede Veränderung aufbewahrt werden. Salzsäure entfärbte sie unter Abscheidung von flüssigem Schwefel, der nach drei Tagen fest wurde; ein anderer Theil der gelben Lösung gab, mit dem mehrfachen Volumen Alkohol gemischt, einen krystallinischen Niederschlag, der sich in Wasser mit Ausnahme kleiner Schwefelkugeln löste; der gelöste Theil enthielt Thiosulfat, Sulfit und Sulfat. Wird dagegen wenig schweflige Säure angewendet (nur 5 ccm auf 5 g Thiosulfat), so entfärbt sich die gelbe Lösung im Laufe von drei Tagen, Schwefel wird abgeschieden und der Geruch nach schwefliger Säure verschwindet; es wurde nun aufs Neue eine kleine Menge schweflige Säure zugesetzt und so mit dem Zusatz derselben fortgefahren, bis keine Färbung mehr erschien und der Geruch nach schwefliger Säure noch nach zwei Tagen bemerkbar war. Die mit Alkohol versetzte Flüssigkeit gab einen krystallinischen Niederschlag von fast reinem Kaliumtrithionat, im alkoholischen Filtrat befand sich Kaliumpentathionat. Nach den Lehrbüchern bildet sich das Kaliumtrithionat aus Kaliumthiosulfat und schwefliger Säure unter Abscheidung von Schwefel. Der Versuch ergab, dafs die Menge des letzteren nicht der Hälfte der berechneten entspricht. Der fehlende Schwefel ist als Tetra- oder Pentathionat in Lösung. Er hat ferner die Einwirkung der *schwefligen Säure* auf *Schwefelchlorür* und Wasser untersucht. Das Schwefelchlorür, S_2Cl_2, zersetzt sich bekanntlich mit Wasser zu Schwefligsäure neben Schwefel und Salzsäure. Ist hinlänglich schweflige Säure zugegen, so bleibt der Schwefel mit der schwefligen Säure in Verbindung, die sich nach und nach zu Pentathionsäure condensirt; die Endproducte sollten danach Salzsäure, Penta-, Tetra- und Trithionsäure, sowie Schwefel sein, wie Seine in dieser Richtung ausgeführten Versuche es thatsächlich ergaben. Versuche, ob auch der Schwefel der Schwefelblumen, die in der Regel eine sehr unreine Substanz sind, sich mit schwefliger Säure verbinden können, ergaben ein negatives Resultat. Nur der Schwefel im Statu nascendi reagirt

mit schwefliger Säure. Auf Grund dieser ausgedehnten Versuche läfst sich ein Bild von der *Entstehung der Polythionsäuren* entwerfen. Leitet man ohne Unterbrechung einen Strom von Schwefelwasserstoff in eine Auflösung von schwefliger Säure in Wasser bis zum Verschwinden der letzteren, so bildet sich verhältnifsmäfsig wenig Pentathionsäure; unterbricht man die Zuleitung des Schwefelwasserstoffs in geeigneten Zeitabschnitten, so dafs etwa acht Tage bis zur vollständigen Verwandlung der schwefligen Säure nöthig sind, dann wird die Wackenroder'sche Flüssigkeit am reichsten an *Pentathionsäure*. Dagegen ist die absolute Menge an *Tetrathionsäure* in allen Fällen ungefähr dieselbe. Man darf daraus schliefsen, dafs die Bildung der Tetrathionsäure unabhängig von der der Pentathionsäure ist und ihr vorhergeht, und dafs sie direct aus den angewandten Körpern entsprechend der Gleichung $3\,SO_2 + H_2S = H_2S_4O_6$ entsteht. Der Schwefelwasserstoff zersetzt aber die Tetrathionsäure langsam in Wasser und Schwefel und ein Theil des nascirenden Schwefels giebt mit unzersetzter Tetrathionsäure Penta- und wahrscheinlich *Hexathionsäure*; ebenso entzieht schweflige Säure in Berührung mit Tetrathionsäure derselben langsam Schwefel, verwandelt sie theilweise in *Trithionsäure* und überträgt den Schwefel andererseits auf unzersetzte Tetrathionsäure, dieselbe in Pentathionsäure überführend. Wird also ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff durch schweflige Säure bis zum Verschwinden der letzteren geleitet, dann mufs in der Flüssigkeit Tri-, Tetra-, Penta- und Hexathionsäure enthalten sein. Die Tetrathionsäure ist das erste und Hauptproduct, die anderen Körper sind secundärer Art. Das relative Verhältnifs, in welchem sich die Polythionsäuren bilden, hängt von der relativen Geschwindigkeit der verschiedenen, auch umkehrbaren Reactionen und von physikalischen, örtlichen Bedingungen in der Flüssigkeit ab. Schliefslich kritisirt Er die bis jetzt gebräuchlichen Constitutionsformeln der Polythionsäuren und kommt auf Grund des Verhaltens derselben und ihrer Bildungsweise zu dem Ergebnifs, dafs folgende Formeln der richtige Ausdruck für dieselben seien:



K-SO₂-O-S-SO₂-OK	KS-SO₂-O-S-SO₂-OK	KS₂-SO₂-O-S-SO₂-OK

Kaliumtrithionat Kaliumtetrathionat Kaliumpentathionat.

E. Donath und F. Müller [1]) stellten *Thiosulfate* durch Einwirkung von *Manganhyperoxyd auf Schwefelmetalle* her. Kocht man eine wässerige Lösung von *Schwefelnatrium* mit gemahlenem Braunstein, so verschwinden alsbald die Reactionen des Schwefelmetalls, und die abfiltrirte Lösung läfst nur sehr geringe Mengen von schwefligsauren und schwefelsauren Salzen erkennen, während die Reactionen der Thioschwefelsäure stark hervortreten. *Einfach Schwefelcalcium* in Wasser suspendirt und mit gemahlenem Braunstein eine halbe Stunde gekocht, zeigte dieselben Erscheinungen. Durch Umsetzung mit Natriumcarbonat liefsen sich die charakteristischen Krystalle des Natriumthiosulfats erhalten. Ob nun dieser Procefs zur Darstellung von Natriumthiosulfat ökonomischer wäre, als das Schaffner-Kopp'sche Verfahren, kann nur durch Versuche im Grofsen entschieden werden, wobei es sich hauptsächlich um die Regenerirung des Braunsteins handeln wird.

A. Villiers [2]) hat durch Einwirkung von *schwefliger Säure auf Natriumthiosulfat* aufser anderen sehr unbeständigen Verbindungen eine *neue Säure des Schwefels*, $S_4O_8H_2$, erhalten. In einem Kolben, welcher Krystalle von Natriumthiosulfat enthält, bringt man eine zur Lösung ungenügende Menge Wasser, kühlt mit Eiswasser ab und leitet einen Strom von Schwefeldioxyd hindurch, bis nichts mehr absorbirt wird. Bleiben hierbei noch einige von den Krystallen ungelöst, so setzt man noch etwas Wasser hinzu und sättigt aufs Neue mit schwefliger Säure, bis sich alles gelöst hat. Dampft man die gelbe Lösung sofort im Vacuum ein, so entweicht sämmtliche schweflige Säure und man erhält wieder reines Thiosulfat. Ueberläfst man jedoch die Flüssigkeit zwei oder drei Tage sich selbst, so kann sie eine neue Menge schwefliger Säure absorbiren, und wenn man sie nach ein- bis

[1]) Chem. Centr. 1888, 362; Ausz. aus Ber. d. österr. Ges. zur Förderung d. chem. Industrie 9, 129; Dingl. pol. J. 267, 143. — [2]) Compt. rend. 106, 851; Bull. soc. chim. [2] 49, 671.

zweitägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, erhält man zunächst glänzende, weifse, verfilzte, sehr zerbrechliche Krystalle von der Zusammensetzung $S_4O_8Na_2$. Löst man dieselben in Wasser auf und verdunstet die neutrale Lösung aufs Neue im Vacuum, so scheiden sich warzenförmige, zarte, wachsartig aussehende Krystalle eines Hydrats des vorherigen, $S_4O_8Na_2 . 2H_2O$, ab. Die Mutterlauge der ersten Krystalle giebt beim weiteren Eindampfen trithionsaures Natrium, $S_3O_6Na_2 . 3H_2O$, in Form kleiner feiner Krystalle. Die Bildung dieser Säure, die Er als ein Derivat der Ueberschwefelsäure, $S_2O_{10}H_2$, in welcher zwei Atome durch Schwefel ersetzt sind, betrachtet, und sie daher *Disulfoüberschwefelsäure* nennt, denkt Er sich nach folgender Gleichung: $2S_2O_3Na_2 + 5SO_2 = 2S_4O_8Na_2 + S$ entstanden. Da sich aber bei deren Bildung sowie beim Eindampfen nur eine unbedeutende Menge Schwefel abscheidet, so nimmt Er an, dafs aus dem Thiosulfat noch andere schwefelreichere Körper entstehen.

Derselbe [1]) machte in einer späteren Mittheilung noch detaillirtere Angaben über die Darstellung des *Natriumdisulfopersulfats*, $S_4O_8Na_2$. Danach ist eine Abkühlung mit Eiswasser nicht nöthig, es scheidet sich ein wenig Schwefel ab, aber die Ausbeute an dem Disulfopersulfat wird nicht vermindert. Operirt man bei gewöhnlicher Temperatur, so bildet sich neben den beiden schon genannten Salzen auch noch Natriumtetrathionat, welches man durch fractionirtes Krystallisiren abtrennen kann. Die Trennung des Trithionats von dem Disulfopersulfat läfst sich durch einfaches Liegenlassen an der Luft erreichen: das Trithionat verwittert und zerfällt, das Disulfopersulfat bleibt jedoch unverändert und kann ausgelesen werden. Das wasserfreie Disulfopersulfat bildet orthorhombische Krystalle mit scharfen Endkanten. Es schmilzt gegen 125° und zersetzt sich bei 140° unter Aufblähen und Entwickelung von schwefliger Säure nach der Gleichung $Na_2S_4O_8 = Na_2SO_4 + 2SO_2 + S$. Das hydratische Salz und die Lösungen zersetzen sich sehr langsam in der Kälte, rascher in

---

[1]) Compt. rend. **106**, 1354; Bull. soc. chim. [2] **49**, 913.

der Hitze, in schweflige Säure und Trithionat; seine reducirende Wirkung kann nicht ganz mittelst Permanganat gemessen werden, dagegen wird es durch Brom vollständig in Natriumsulfat übergeführt. Gegen Jod verhält es sich, wie das Tetrathionat, indifferent. Mit Metalllösungen, aufser mit Quecksilberchlorid, giebt es keine Niederschläge. Mit Kupfersulfat entsteht daraus erst nach langem Kochen ein Niederschlag von Schwefelkupfer. Mineralsäuren, selbst concentrirte, scheinen die Disulfoüberschwefelsäure ohne Zersetzung in Freiheit zu setzen; Salpetersäure wirkt darauf jedoch bei einem gewissen Grade der Concentration sehr heftig und explosionsartig unter Abscheidung von Schwefel ein.

L. Michel[1]) hat auf trockenem Wege einige krystallisirte *Seleniate* dargestellt und dieselben chemisch und krystallographisch untersucht. Die Methode der Darstellung bestand im Schmelzen eines alkalischen Seleniats mit dem Chlorid desjenigen Metalls, dessen Verbindung man herstellen will, und einer kleinen Menge Kochsalz. Nach zweistündigem Schmelzen bei lebhafter Rothgluth läfst man langsam erkalten und behandelt die Schmelze mit Wasser, wobei die Seleniate theils in einigen gut ausgebildeten Krystallen, theils als krystallinisches Pulver zurückbleiben. Setzt man diesem Pulver eine neue Menge Kochsalz hinzu und erhitzt hoch genug, um den gröfsten Theil desselben zu verflüchtigen, so erhält man sehr schöne Krystalle von einigen Millimetern Gröfse. *Baryumseleniat* bildet durchsichtige, farblose oder himmelblaue, glasglänzende Krystalle; Härte 3 bis 4, spec. Gewicht 4,75; orthorhombisch, $a:b:c = 1{,}6215:1:1{,}2257$, isomorph mit dem Schwerspath. Die gefärbten Krystalle zeigen Pleochroismus. *Strontiumseleniat* bildet ganz ähnliche Krystalle, orthorhombische Prismen, welche nach der Basis abgeplattet und nach der grofsen Diagonalen verlängert sind; sie besitzen eine frappante Aehnlichkeit mit dem Cölestin vom Eriesee. $a:b:c = 1{,}6317:1:1{,}2795$. Sie wirken stark auf das polarisirte Licht; der Pleochroismus ist derselbe wie beim Baryumsalz. *Calciumseleniat.* Die wasserfreie, dem Anhydrit entsprechende Verbindung ist bis jetzt

[1]) Compt. rend. 106, 878; Bull. soc. chim. [2] 49, 29.

noch nicht beschrieben worden. Auf die angegebene Weise erhält man sie in schönen farblosen oder milchweifsen Krystallen; Härte 3,5, spec. Gewicht 2,93. Die Krystalle leiten sich von einem rhombischen Prisma von 100° 5′ ab und zeigen Doppelbrechung. *Bleiseleniat.* Die Krystalle sind ebenfalls orthorhombisch und gleichen in ihren Eigenschaften dem Anglesit. Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich, dafs die Seleniate des Baryums, Strontiums, Calciums und Bleis sowohl unter sich, als mit den entsprechenden Sulfaten, chemisch, krystallographisch und optisch isomorph sind.

Ch. A. Cameron und J. Macallan[1]) haben durch Einwirkung von *Ammoniak auf Selendioxyd* zwei neue Verbindungen aufgefunden, welche Sie als das *neutrale* und *saure Ammoniumsalz der Selenosaminsäure* betrachten. Leitet man gut getrocknetes Ammoniak in eine Auflösung von seleniger Säure in Alkohol, so scheiden sich nach einiger Zeit kleine Krystalle ab, welche aus sechsseitigen Prismen und Pyramiden bestehen, sehr zerfliefslich und sehr unbeständig sind, indem sie fortwährend Ammoniak abgeben. Auch beim Behandeln mit Alkohol oder Wasser geht davon Ammoniak fort, und es bildet sich das beständigere saure Salz. Am besten werden die Prismen in einem ganz mit dem Salze angefüllten verschlossenen Präparatenglase an einem kühlen Orte aufbewahrt. Auf Zusatz von Chlorbaryum zu der neutralen wässerigen Lösung entsteht nur eine schwache Trübung, erst beim Erwärmen bildet sich ein wenn auch geringer Niederschlag, auf Zusatz von Ammoniak fällt jedoch ein basisches Salz nieder. In kaltem, alkoholischem Ammoniak ist es nur mäfsig löslich (1 Thl. löst sich in 112 Thln.). Beim Erwärmen löst es sich reichlich, die Lösung bleibt jedoch beim Erkalten lange übersättigt, und die Abscheidung der Krystalle dauert tagelang. Es ist ein wenig flüchtig im Vacuum oder im Luftstrom; schweflige Säure oder Zinnchlorür scheiden Selen ab; Salzsäure und Salpetersäure wirken nur wenig ein; Schwefelsäure reagirt jedoch heftig

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 44, 112; Chem. News 57, 163; Monit. scientif. [4] 2, 1007.

damit, unter starker Wärmeentwickelung. Die Analysen führen zu der Formel $2NH_3 . SeO_2 = NH_2SeO_2NH_4$. 87,94 Proc. des Ammoniaks lassen sich jedoch durch Platinchlorid als Platinsalmiak fällen. Kocht man eine alkoholische Lösung des neutralen Salzes auf dem Wasserbade, bis Krystalle sich abzusetzen beginnen, so erhält man das *saure Salz* $2SeO_2 . 3NH_3 = (NH_4)H(SeO_2NH_2)_2$. Dasselbe ist zerfliefslich und ebenfalls löslich in Alkohol (1 Thl. in 14 Thln. bei 14°), woraus es sich in langen Prismen abscheidet. In der gleichen Form wird es auch beim Eindampfen einer wässerigen Lösung erhalten. Es ist beständiger als das neutrale Salz, wird jedoch auch durch schweflige Säure und Zinnchlorür unter Abscheidung von Selen reducirt und durch Chlor oxydirt. Säuren, auch Schwefelsäure, wirken in der Kälte nur wenig darauf ein. Durch Platinchlorid werden nur 81,6 Proc. des gesammten Ammoniaks ausgefällt.

Berthelot und Chr. Fabre [1]) haben Ihre [2]) thermischen Untersuchungen über die verschiedenen Modificationen des *Tellurs*, sowie diejenigen über die *Bildungswärme* des *Tellurwasserstoffs* ausführlicher veröffentlicht.

Desgleichen theilte Chr. Fabre [3]) Seine [4]) thermochemischen Untersuchungen über krystallisirte *Metalltelluride* ausführlicher mit.

Nach W. Hempel [5]) lassen sich *Salmiak* und *kohlensaures Ammoniak* in Pulverform durch einen starken Druck zwischen hydraulischen Pressen bei 50 bis 100° in steinharte Stücke formen, wodurch das zu diesem Zwecke gewöhnlich vorgenommene Umsublimiren vermieden wird.

E. O. v. Lippmann [6]) hat einen in einem Dampfrohre einer Zuckerfabrik, in welcher das Ammoniakwasser der Verdampfungsapparate zur Speisung der Kessel benutzt wurde, gebildeten Absatz näher untersucht. Derselbe bestand aus einer harten, krystallinischen, stark nach Ammoniak riechenden Masse von der Zusammensetzung: NH_3 26,62 Proc., CO_2 53,46, org.

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 14, 93, 103. — [2]) JB. f. 1887, 241. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 14, 119. — [4]) JB. f. 1887, 242. — [5]) Ber. 1888, 897. — [6]) Chem. Centr. 1888, 708; Ausz. aus Deutsch. Zuckerindustrie **13**, 522.

Subst. 0,21, SiO_2 0,20, Fe_2O_3 0,62 und H_2O 18,89 Proc. Die Substanz ist danach ein *Ammoniumcarbonat*, welche zwischen dem gewöhnlichen und dem neutralen Ammoniumcarbonat steht.

K. Thümmel[1]) machte einige Angaben über das *Ammoniumbromid*. Dasselbe reagirt mit Lackmuspapier stets sauer, durch Licht wird es nicht verändert und färbt sich, wenn es frei von bromsaurem Ammoniak ist, auch nicht gelb. Bei der Einwirkung von Brom auf Ammoniak bildet sich nur Stickstoff und Bromammonium, aber kein bromsaures Ammoniak. Wenn nur 0,02 Proc. an letzterem vorhanden ist, so tritt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure noch eine deutliche Gelbfärbung ein.

E. J. Maumené[2]) will durch Einwirkung von Uebermangansäure (aus 158 g MnO_4K und 40 g SO_3) auf 141,2 g trockenes Ammoniumoxalat in wässeriger Lösung ein Gas erhalten haben, das aus dem Oxyd des Ammoniaks $(NH_3)_2O$, das Er *Chydrazaïn* nennt, bestehen soll. Das *salzsaure Salz*, $(NH_3)_2O . 2HCl$, desselben bildet kleine, undeutliche Kryställchen, welche sehr löslich in Wasser und auch ein wenig in Alkohol sind (100 ccm absoluter Alkohol lösen bei 9° 0,254). Mit Platinchlorid giebt es verschiedene Doppelsalze. Bei Ueberschufs von Chlorhydrat entsteht ein gelbes Salz, das sich sehr wenig von dem Platinsalmiak unterscheidet, mit überschüssigem Platinchlorid ein Salz, das reicher an Platinchlorid ist. Schwefelsäure giebt das *Sulfat* in kleinen, in Wasser löslichen Prismen, Salpetersäure schöne Krystalle, welche beim Erhitzen neben Stickoxydul auch die Verbindung NH(?) geben sollen.

Giacomo Campari[3]) empfahl zur Darstellung von reinem *Stickoxydul*, ein Gemenge von 5 Thln. Zinnsalz, 10 Thln. Salzsäure von 1,21 spec. Gewicht und 0,9 Thln. Salpetersäure von 1,38 spec. Gewicht zu erhitzen. Nach der ersten heftigen Gasentwickelung, wobei sich nur wenig Stickoxydul bildet und die Luft aus dem Gefäfse ausgetrieben wird, beginnt eine reichliche und regelmäfsige Entwickelung von reinem Stickoxydul. In der

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 26, 1124. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 49, 850. — [3]) Ann. chim. farm. [4] 8, 253.

Entwickelungsflasche bleibt ein Gemenge von Zinnchlorid und Salzsäure. Die Reaction geht nach der Gleichung $2 HNO_3 + 4 SnCl_2 + 8 HCl = 5 H_2O + 4 SnCl_4 + N_2O$. Es ist nothwendig, die oben angegebenen Mischungsverhältnisse genau einzuhalten, da die Entwickelung sonst unregelmäfsig wird und unter Umständen von einer Explosion begleitet sein kann.

Nach St. Cooke[1]) erleidet *Stickoxyd* bei langer Berührung mit Wasser eine Veränderung. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Platin findet allmähliche, wenn auch langsame Contraction statt (sie beträgt in den ersten vier Wochen ca. 50 mm per Woche). Die gesammte Contraction beträgt zuletzt 90 Proc. des angewandten Gases. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus Stickstoff, neben einer kleinen Menge von Stickoxydul. Das Wasser ist sauer und enthält salpetrige Säure. Ist kein Platin in der Röhre, so ist die Einwirkung langsamer, erst in neun Monaten ist dieselbe vollständig, das Stickoxyd ist ganz verschwunden und der etwa 10 bis 20 Proc. des ursprünglichen Gases betragende Rückstand besteht aus Stickstoff und Stickoxydul. Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Einwirkung beträchtlich. In einer zugeschmolzenen Röhre betrug beim zweistündigen Erhitzen auf 100° die eingetretene Contraction schon 20 Proc. Bekanntlich wirkt auch Kalilauge nach und nach, wenn auch sehr langsam, auf Stickoxyd ein; auch hier läfst sich durch gleichzeitige Gegenwart von Platin die Wirkung wesentlich beschleunigen.

A. Geuther[2]) hat das durch Einwirkung von *Salpetersäure* (1,4 spec. Gewicht) *auf arsenige Säure* entstehende Gas in einem auf 0° abgekühlten Cylinder verdichtet. Bei der Destillation des erhaltenen blaugrünen Productes mittelst Wasser von 30° condensirte sich in einem damit verbundenen Cylinder, der auf +15° abgekühlt war, eine grünliche Flüssigkeit von *Untersalpetersäure*, in einem weiteren, in einer Eis-Kochsalzmischung stehenden Cylinder, eine blaue Flüssigkeit von fast reiner *salpetriger Säure*. Bei der Rectification dieser blauen Flüssigkeit fing dieselbe stofsweise zu sieden an, es trat Stickoxydgas auf und es blieb Unter-

---

[1]) Chem. News 58, 155. — [2]) Ann. Chem. 245, 96.

alpetersäure als Rückstand. Die salpetrige Säure existirt somit, ie bereits Luck[1]) beobachtet hat, nur im flüssigen Zustande, r Dampf besteht dagegen aus einem Gemenge von N_2O_4 und O. Das specifische Gewicht des *flüssigen Salpetrigsäureanhydrids* irde mittelst einer Westphal'schen Wage bestimmt, bei — 8° 1,4640, — 4° zu 1,4555, — 1° zu 4510, ± 0° zu 1,4490, + 1° 4485, + 2° zu 1,4470. Bei 3,5° fing die Flüssigkeit zu sieden . Das durch Erhitzen von Bleinitrat erhaltene gemischte *lpetersäure-Salpetrigsäureanhydrid* (Untersalpetersäure) siedet nstant bei + 26°; spec. Gewicht bei — 5° 1,5035, — 2° 1,5020, 0° 1,4935, + 5° 1,4880, + 10° 1,4770, + 15° 1,4740. Seine rsuche, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf flüssige itersalpetersäure neben *Nitrosylchlorid*, NOCl, auch zu dem *itrylchlorid*, NO_2Cl, zu gelangen, ergaben ein negatives Resultat. i — 18° verläuft die Reaction sehr heftig und darf deshalb e Untersalpetersäure nur langsam in kleinen Tropfen zugegeben rden. Das erhaltene rothe Einwirkungsproduct destillirte conant bei + 2° über und besafs das specifische Gewicht und alle genschaften des Nitrosylchlorids. Die *Existenz des Nitrylchlorids* danach nicht sehr wahrscheinlich.

B. Setlick[2]) hat die verschiedenen Methoden zur Darellung des *Stickstoffperoxyds* verglichen. Beim Erhitzen von lciumnitrat, Bleinitrat, Reduction von Salpetersäure mittelst ärke etc. erhielt Er 60 bis 70 Proc. der theoretischen Ausute. Bessere Resultate erzielte Er bei der directen Oxydation n Stickoxyd mit reinem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft. ie Darstellung des Stickoxyds geschah aus Salpetersäure und yrit. Das Gas wurde zunächst in ein mit Eis gekühltes Gefäfs leitet, worin sich der gröfste Theil des Wasserdampfes condenrte, und gelangte dann nach einem zweiten Gefäfse, wo es mit auerstoff resp. mit Luft zusammenkam. Das folgende Gefäfs ent zur Aufnahme des gebildeten Stickstoffperoxyds, das sich einer Kältemischung von Eis und Kochsalz verdichtet, während

[1]) JB. f. 1869, 183; vgl. auch Hasenbach, JB. f. 1871, 237. — [2]) Chem. ntr. 1888, 461; Ausz. aus Listy chem. 11, 241.

das uncondensirt bleibende Gas von concentrirter Schwefelsäure absorbirt wird. Die Ausbeute betrug bei Anwendung von Luft 138,6 g (davon 18 g condensirt, der Rest in Schwefelsäure gelöst) statt 156,8 g und bei reinem Sauerstoff 92,8 g (davon 74 g condensirt) statt 102 g Stickstoffperoxyd, N_2O_4.

Alex. Veith[1]) hat zur Bestimmug des Verhältnisses, nach welchem sich *Stickstoff und Sauerstoff* bei Knallgasexplosionen verbinden, wiederholt Knallgas in derselben Luftmenge verbrannt, bis ein ansehnliches Volumen derselben verschwunden war. Aus der Gröfse dieses Volumens und aus der gasanalytisch ermittelten Zusammensetzung des Rückstandes ergab sich, dafs ziemlich genau 1 Vol. Stickstoff mit 2 Vol. Sauerstoff sich vereinigt hatten, somit *Stickstoffperoxyd* entstanden war. Die Menge des entstandenen Stickstoffperoxyds ist bei constantem Druck der verbrannten Knallgasmenge direct proportional. Mit steigendem Druck wächst die Menge des oxydirten Stickstoffs bis zu etwa 300 mm, darüber hinaus scheint sie constant zu bleiben.

L. Gattermann[2]) hat den *Chlorstickstoff*[3]) näher untersucht, welchen Er in dem Apparate von V. Meyer[4]) in der bekannten Weise durch Einwirkung von Chlor auf Salmiak darstellte. Vor den Folgen einer Explosion schützte Er sich dadurch, dafs Er die Operation unter einem mit Thüren versehenen Glaskasten vornahm. Die Hände schützte Er durch derbe Lederhandschuhe, die Augen durch eine Brille aus starkem Glas. Schon die Entstehung des Chlorstickstoffs ist, in der Nähe betrachtet, ein interessanter Vorgang. Zuerst wird die Salmiaklösung in den mit Chlor gefüllten Kolben langsam hineingesogen. Erst wenn die Hälfte des Chlors bereits verschluckt ist, beginnt in der durch Capillarität hochgezogenen Schicht eine sichtbare

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 695. Mittheil. aus dem chem. Institut d. k. ungar. Universität Budapest. — [2]) Ber. 1888, 751. — [3]) Vgl. Dulong, Schweigger's Ann. 8, 302; Porret, Wilson und Kirk, Gilb. Ann. 47, 56, 69; Davy, daselbst, S. 51; Serullas, Ann. phys. [1] 17, 304; Milton, JB. Berzel. 19, 210; Bineau, Ann. chim. phys. [3] 15, 82; Gladstone, JB. f. 1854, 317; Sainte Claire Deville und Hautefeuille, JB. f. 1869, 130. — [4]) Dieser Bericht, S. 457.

Reaction. Dieselbe geräth in lebhafte Bewegung, indem in ihr fortwährend kleine Oeltröpfchen herabfallen, die dann als dünne Haut auf der Flüssigkeitsoberfläche schwimmen. Mit dem Steigen des Niveaus trennt sich diese mehr und mehr und schliefslich hat sie sich zu einer Anzahl dicker gelber Oeltropfen zusammengezogen. Die schwersten fallen dann hinab, zersetzen sich ein wenig und werden durch die sich entwickelnden Stickstoffblasen wieder nach oben geführt, so dafs ein fortwährendes Auf- und Absteigen stattfindet. Vergröfsern sich die Tropfen nicht mehr, so läfst man dieselben durch Schütteln in eine untergestellte Bleischale fallen, hebt diese vorsichtig heraus und giefst den Chlorstickstoff mit Hülfe eines Trichters in einen dünnwandigen Scheidetrichter. Die Salmiaklösung wird dann mit einer Pipette abgehoben, und der zurückbleibende Chlorstickstoff chlorfrei gewaschen sowie aus dem Scheidetrichter in ein dünnwandiges mit Ausgufs versehenes Gefäfs hineingelassen, mit einem Körnchen Chlorcalcium getrocknet und in das eigentliche Wägeröhrchen, ein cylindrisches, mit einem Stöpsel lose verschlossenes Gefäfs von ca. 1 ccm Inhalt, gebracht. Die Analyse wird derart ausgeführt, dafs man das geöffnete Gläschen sammt Stöpsel in ein Kölbchen unter Wasser bringt und durch einen Tropftrichter ca. 20 ccm starke Ammoniakflüssigkeit hinzutreten läfst. In dem entstandenen Chlorammonium wird dann das Chlor ermittelt. Es ergab sich hierbei, dafs der durch Chlor auf Salmiak entstehende Chlorstickstoff kein einheitlicher Körper, sondern ein mit den Umständen wechselndes Gemisch mehrerer verschieden hoch chlorirter Ammoniake ist. Läfst man jedoch auf den gewaschenen Chlorstickstoff im Scheidetrichter noch mehr Chlor einwirken, so gelingt es leicht, den reinen *Perchlorstickstoff*, NCl_3, zu erhalten. Aus Seinen Versuchen geht hervor, dafs das directe Sonnenlicht oder Magnesiumfeuer die Explosion des Chlorstickstoffs veranlassen kann. Bezüglich der Einwirkung der Wärme hat Er beobachtet, dafs bei 90° noch keine Veränderung stattfand, dafs dagegen bei 95° plötzliche und heftige Explosion eintrat. Die Explosion des Chlorstickstoffs scheint besonders stark nach unten zu wirken, wenigstens war das Drahtnetz, auf welchem der die Substanz enthaltende Apparat

stand, glatt in Form eines Kreises durchschlagen, während das Thermometer in seinen oberen Theilen nicht zertrümmert wurde.

J. W. Mallet[1]) erinnerte an eine von Ihm beobachtete Explosion von *Jodstickstoff*, welche unzweifelhaft auch durch den Einfluſs des Lichtes hervorgerufen war.

L. Münzing[2]) hat Seine krystallographischen Untersuchungen des *imidosulfosauren Ammoniums* und *Kaliums*, der *Amidosulfonsäure* und ihres *Kaliumsalzes*, des *basisch imidosulfonsauren Kaliums*, des *nitrilosulfonsauren Kaliums* und *Kalium-Natriumdoppelsalzes*, des *trisulfoxyazosauren Kaliums*[3]) ausführlicher mitgetheilt.

A. Mente[4]) hat eine gröſsere Untersuchung über einige *Amide des Phosphors und Schwefels* ausgeführt. Von den zur Darstellung der Amide organischer Säuren gebräuchlichen Methoden eignet sich nur die Zersetzung der Säurechloride durch Ammoniak zur Gewinnung anorganischer Säureamide. Da aber das Manipuliren mit Ammoniak mancherlei Unzuträglichkeiten mit sich bringt und complicirte Apparate erfordert, so bediente Er sich des *carbaminsauren Ammoniums*, das Er durch Einleiten von gut getrocknetem Ammoniak- und Kohlensäuregas durch weite Röhren in absoluten Alkohol, der mit Eis gekühlt ist, darstellt und das nach scharfem Absaugen und Waschen mit Aether und Trocknen im Schwefelsäureexsiccator in Form eines mehlfeinen, sandig streubaren Pulvers erhalten werden kann. Um dasselbe bei möglichst vollkommenem Abschluſs der Luftfeuchtigkeit in das Säurechlorid einzutragen, wird es in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen gefüllt, das mit einem durchbohrten, eine 2 mm weite und 10 cm lange Röhre aufnehmenden Korke verschlossen ist. Auf das Röhrchen steckt man eine gröſsere Korkscheibe, welche bei Einführung desselben in die Säurechloridflasche die Mündung der letzteren zudeckt und lose verschlieſst. Durch Klopfen auf den Boden des umgekehrten Carbamat-Kölbchens fällt jedesmal eine Portion des Salzes durch das

---

[1]) Am. Chem. J. 10, 332. — [2]) Zeitschr. Kryst. 14, 62, 531. — [3]) Vgl. Raschig, JB. f. 1887, 409 ff. — [4]) Ann. Chem. 248, 232 bis 269.

Röhrchen in das Säurechlorid, das momentan entweichende Kohlendioxyd hebt die Korkscheibe ein wenig, worauf sofort wieder der dichte Verschlufs hergestellt ist. Durch mehr oder minder starkes Klopfen hat man die einzutragenden Portionen von Carbamat ganz in seiner Gewalt. *Einwirkung von Ammoniumcarbamat auf Phosphoroxychlorid.* Bei dieser Reaction von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid wollte H. Schiff[1]) ein Phosphorsäuretriamid erhalten haben, was von Gladstone[2]) bestritten wurde. Dessen Versuche ergeben haben, dafs das Phosphorsäuretriamid eben so wenig durch Einwirkung von Carbamat, wie durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid entsteht, nach diesem Verfahren überhaupt nicht entstehen kann. 10 g Phosphoroxychlorid wurden in ein kleines Kölbchen gebracht, mit Eiswasser gekühlt und 16 g carbaminsaures Ammon eingetragen. Die Reaction war bei der niederen Temperatur sehr schwach; noch ehe die Hälfte des Carbamats eingewirkt hatte, bildete sich ein fester Kuchen, auf welchen das letztere nicht mehr einwirkte. Wurde derselbe mit dem Glasstabe losgebrochen und mit dem Carbamat innig zerrieben, so erwärmte sich die Masse wieder, weshalb abgekühlt wurde. Schliefslich vollendete sich die Reaction bei Zimmertemperatur ganz ruhig. Der Inhalt des Kölbchens wurde hierauf fein zerrieben und mit aufgesetztem weitem Glasrohr und Chlorcalciumverschlufs im Wasserbade drei Stunden lang auf 80° erwärmt, um das überschüssige Carbamat zu verjagen. Das Reactionsproduct roch noch schwach nach Ammoniak; es war ein weifses, stäubendes Pulver, welches sich in Wasser vollständig und leicht löste, somit nicht das unlösliche Phosphortriamid sein konnte. Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid bei 100° entsteht allerdings eine in Wasser unlösliche Substanz, aber auch diese ist nicht das Amid, sondern eine der Gladstone'schen Säuren, welche Er im Gegensatz der Gladstone'schen Anschauung als *Imidophosphorsäuren* trachtet; z. B. die Pyrophosphaminsäure als *Imidodiphosphorsäure*, $(HO)OP<^{O}_{NH}>PO(OH)$, die Pyrophosphordiaminsäure als

[1]) JB. f. 1857, 98. — [2]) JB. f. 1864, 149, 150, Anmerk.

Diimidodiphosphorsäure, $(HO)OP<^{NH}_{NH}>PO(OH)$, die Pyrophosphortriaminsäure als *Diimiddiphosphormonaminsäure*, $HO-PO<^{NH}_{NH}>PO-NH_2$. Die *Imidodiphosphorsäure* kann man am besten mittelst ihres schwer löslichen Eisenoxydsalzes rein erhalten. Man versetzt das direct bei der Einwirkung des Carbamats auf Phosphoroxychlorid bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Product mit salzsaurem Wasser und fällt mit Eisenchlorid oder Chlorbaryum, wobei das Salz $(P_2O_5NH)Ba.H_2O$ sich abscheidet. Die Imidodiphosphorsäure ist danach zweibasisch, ein basisches Salz, $(P_2O_5N)_2Ba_3.2H_2O$, wird aus einer ammoniakalischen Lösung gefällt. *Diimidodiphosphorsäure* entsteht nach Ihm durch Sättigen von Phosphoroxychlorid mit Carbamat bei gewöhnlicher Temperatur und nachheriges Erwärmen mit einem Ueberschufs von Carbamat auf 100°. Besonders rein erhält man diese Verbindung, wenn man das Phosphoroxychlorid mit Benzol verdünnt und langsam zu dem überschüssigen Carbamat hinzufügt. Das *Baryumsalz*, $P_2O_4(NH)_2Ba$, ist nur als normales Salz bekannt, ein *basisches Salz* läfst sich auch mit Barytwasser oder ammoniakalischem Chlorbaryum nicht erhalten, welches zeigt, dafs im Gegensatz zu der erstgenannten Säure der Imidwasserstoff schwer durch Metalle ersetzbar ist. Ein schwer lösliches *basisches Natriumsalz*, $P_2O_2(NH)NNa(ONa)_2$, bildet sich übrigens beim Kochen der Säure mit Natronlauge. *Diimidodiphosphormonaminsäure* läfst sich nach der Carbamatmethode nicht erhalten, sie entsteht nach Gladstone durch Sättigen von Phosphoroxychlorid mit Ammoniak bei 100°. Beim Kochen mit Natronlauge spaltet die Säure genau ein Drittel ihres Stickstoffs als Ammoniak ab. Silbernitrat liefert in neutraler Lösung das Salz $P_2O_2NH_2(NH)_2OAg$, in ammoniakalischer $P_2O_2(NH_2)(NH)(NAg)OAg$. Die freie Säure röthet Lackmus nicht oder nur äufserst schwach, gegen Ammoniakwasser verhält sie sich wie eine einbasische Säure. Diese Säure ist die Substanz, welche Schiff (l. c.) als *Phosphortriamid* bezeichnet hatte. *Nitrilotrimetaphosphorsäure*, $NP_3O_5(OH)_2$, bildet sich beim Erhitzen des zur Darstellung der Imidodiphosphorsäure dienenden

Reactionsproductes auf 290 bis 300°. Unter Entweichen von Ammoniak hinterbleibt ein weiches, staubendes, weifses Pulver, aus dem sich mit Wasser nur Chlorammonium ausziehen läfst, während ein etwas gelblich gefärbtes, amorphes Pulver zurückbleibt, das noch viel Chlor enthält. Durch Auflösen in warmem Ammoniak und Versetzen der Lösung mit Salpetersäure oder Salzsäure zur stark sauren Reaction entsteht ein geringer, weifser Niederschlag, während die Nitrilotrimetaphosphorsäure in Lösung bleibt. Diese Lösung giebt mit fast allen Metallsalzen Niederschläge, die zum Theil als dickliches Oel ausfallen. *Baryumnitrilotrimetaphosphat*, $NP_3O_7Ba.H_2O$, ist ein weifses Pulver, in verdünnten und concentrirten Säuren unlöslich. Die Constitution dieser Säure entspricht der von Lindbom[1]) für die Trimetaphosphorsäure aufgestellten. Das sich als aufserordentlich fest gebunden erweisende Stickstoffatom ist unzweifelhaft mit allen drei Phosphoratomen verknüpft, und ebenso spricht auch die Aehnlichkeit, besonders der öligen Salze für ein Derivat der von Rose[2]) untersuchten Modification der Metaphosphorsäure. *Calciumnitrilotrimetaphosphat*, $NP_3O_7Ca.H_2O$, ist dem Baryumsalz sehr ähnlich, löst sich jedoch bei längerem Kochen in concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure. *Aluminiumnitrilotrimetaphosphat* bildet sich auf Zusatz von Aluminiumsulfat zur freien Säure als äufserst voluminöser Niederschlag. *Ferrinitrilotrimetaphosphat* ist ein gelbweifser Niederschlag, in Säuren, auch concentrirten, ganz unlöslich. In Berührung mit Zinkstückchen und Schwefelsäure tritt vollständige Lösung ein, indem sich das leicht lösliche *Ferrosalz* bildet. *Chromnitrilotrimetaphosphat* ist ein dunkelgrüner, flockiger Niederschlag, der bei längerem Stehen zu einer schweren, öligen Masse zusammenfliefst. Das *Kobaltsalz*, $NP_3O_7Co.H_2O$, ist eine blutrothe, vollständig flüssige Masse, die sich spurenweise in Wasser löst und dieses dadurch schwach röthet. Das *Nickelsalz*, $NP_3O_7Ni.H_2O$, ist eine flockige, apfelgrüne Masse, welche beim Schütteln zu einem terpentinartigen Brei zusammenfliefst. Das *Kupfersalz* enthält wechselnde Mengen Krystallwasser. Beim Fällen entsteht zu-

[1]) JB. f. 1875, 178. — [2]) JB. f. 1847 u. 1848, 358.

nächst eine blaue, harzige Masse, die über Schwefelsäure zu einem hellgrünen Pulver verwittert, das bei 110° schmutziggrau und beim Erhitzen im Röhrchen, unter Verlust des Restes des Wassers, fast weifs wird. Das *Mangansalz*, $NP_3O_7Mn.H_2O$, fällt als gelbroth gefärbte Flüssigkeit, die im Exsiccator zu einem ebenso gefärbten Glase eintrocknet. Das *Magnesiumsalz*, $NP_3O_7Mg.H_2O$, ist das am leichtesten darstellbare von den Salzen mit öliger Consistenz. Das *Zinksalz* wird nur in ganz schwach sauren Lösungen als ölige Masse gefällt. Das *Cadmiumsalz* verhält sich ebenso, nur wird es pulverförmig gefällt. Das *Mercurosalz*, $NP_3O_7Hg_2$, ist ein blendend weifses Pulver, das am Licht dunkler wird; das *Bleisalz*, ein weifses, in Ammoniak und verdünnten Säuren unlösliches Pulver. Die freie *Nitrilotrimetaphosphorsäure* läfst sich nicht isoliren, die wässerige Lösung bildet beim Eindampfen einen nicht krystallisirbaren Syrup. — In analoger Weise hat Er versucht, durch *Einwirkung von Ammoniumcarbamat* auf *Thionylchlorid*, *Sulfurylchlorid*, *Pyrosulfurylchlorid* und *Schwefelsäuremonochlorhydrin* zu Amiden des Schwefels zu gelangen, ohne jedoch, da die Trennung von dem gleichzeitig entstehenden Salmiak sehr schwierig ist, und die entstandenen Amide sehr leicht verseifbar sind, zu einem Erfolg zu gelangen. Durch Einwirkung von Carbamat auf Thionylchlorid nimmt, so lange letzteres noch im Ueberschufs ist, die Masse eine rothe Farbe an, während gleichgefärbte Dämpfe in Masse entweichen; nachdem alles Carbamat hinzugefügt ist, hat die Masse sich gelb gefärbt und wird beim gelinden Erwärmen weifs. Das Endproduct hat genau alle Eigenschaften, wie das von Michaelis[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Thionylchlorid erhaltene. Bei der Einwirkung von Carbamat auf Sulfurylchlorid, Pyrosulfurylchlorid und Schwefelsäuremonochlorhydrin erhält man in allen drei Fällen *Ammoniumimidosulfonat*, $NH(SO_2ONH_4)_2$. Die Bildung dieses Körpers aus dem *Schwefelsäurechlorhydrin* erklärt sich ziemlich einfach; schon weniger einfach ist der Procefs der Bildung aus dem *Pyrosulfurylchlorid*. Am einfachsten erklärt man sich das Entstehen aus der Annahme, dafs zunächst ein

---

1) Zeitschr. Chem. 1870, 460.

idodisulfurylamid sich bildet, welches mit Wasser zu dem *umoniumsalz der Imidosulfonsäure* verseift wird. Die Richtig-t dieser Annahme hat Er durch die Darstellung des *Imido-furylamids* bewiesen. Bringt man zu 10 g Pyrosulfurylchlorid, sich in einem kleinen Kölbchen in einer Kältemischung be-len, 8 g Carbamat in so kleinen Portionen, dafs das Eintragen a zwei Stunden dauert, verrührt dann die Masse mittelst es Glasstabes möglichst fein, läfst nun bei Zimmertempe-ur den Apparat mit aufgesetztem, langem Glasrohr ruhig hen, bis die Reaction vollendet ist und erhitzt schliefslich noch f Stunden auf 60°, so erhält man ein weifses Pulver, das man beigemengtem Salmiak durch Behandeln mit Alkohol, der t Ammoniak gesättigt ist und der das Imidoamid fast nicht, s Chlorammonium dagegen in ziemlich beträchtlicher Menge t, trennt. Nachdem durch wiederholte Behandlung der Chlor-moniumgehalt auf wenige Procente heruntergegangen ist, wird s von Alkohol abgeprefste Pulver in ganz wenig Ammoniak-sser gelöst und in Eis gestellt, worauf sich schöne, glänzende ystalle, aus feinen, oft parallelen Lamellen bestehend, absetzen. s aber die Lösung sich etwas erwärmt hatte, erschienen plötzlich derben Krystalle des Ammoniumimidosulfonats. Die Krystalle s Imidosulfurylamids verlieren ihren Glanz an trockener Luft :ht, im Schmelzröhrchen geben sie ein weifses, bei stärkerem hitzen ein gelbes Sublimat. Mit Ammoniakwasser erwärmt, geht s Amid vollständig in imidosulfonsaures Ammon, beim Erhitzen t concentrirter Salzsäure vollständig in Ammoniumsulfat über. e Entstehung des imidosulfonsauren Ammons aus dem Sulfuryl-lorid erklärt man ebenfalls am besten durch die primäre Bil-ng von Imidosulfurylamid. Das von Regnault[1]) bei der nwirkung von Ammoniakgas auf Sulfurylchlorid erhaltene *lfamid* konnte Er mittelst Ammoniumcarbamat nur in zwei llen erhalten, ohne jedoch die Bedingungen näher angeben können. Das Sulfamid ist äufserst leicht in Wasser löslich, s krystallisirt in verfilzten, nadelförmigen Krystallen von schönem

[1]) J. pr. Chem. [1] 18, 98.

Seideglanz, zersetzt sich oberhalb 200° ohne zu schmelzen
Bildung eines weifsen oder gelben Beschlages. Bezüglich
Krystallform des *Ammoniumimidosulfonats* bestätigte Er
eine optische Untersuchung die von Raschig und Münz
angegebene monosymmetrische Form der Krystalle. Die I
wurde zu 1,965 gefunden.

L. Ouvrard [2]) hat die Einwirkung von schmelzenden *A
phosphaten* [3]) auf alkalische Erden näher untersucht. Zu d
Zwecke löst man das Oxyd oder das Salz der alkalischen
in dem entsprechenden Alkaliphosphat, das entweder mit C
kalium resp. -natrium versetzt ist oder nicht, hält die Masse
Zeit im Schmelzen, läfst langsam erkalten und zieht die gesc
zene Masse mit Wasser aus. *Baryt* löst sich leicht in meta-
pyrophosphorsaurem Kalium und bildet orthorhombische Pri
von *Baryumpyrophosphat*. Ein Zusatz von Chlorkalium ä
so lange nichts an diesem Resultat, als die Menge des Phos
über 5 Proc. des Gesammtgewichtes ausmacht; bei weniger e
man ein Gemenge mit einem Chlorophosphat. Danach ist
das Resultat leicht zu beurtheilen, das man mit Chlorba
erhalten wird. Unterhalb einer gewissen Grenze entsteht
das Pyrophosphat, darüber ein Gemenge mit einem Chlorophos
Phosphorsaurer Baryt wirkt wie reiner Baryt. Schwefels
Baryt löst sich auch in dem Alkaliphosphat und giebt Bar
phosphat, wenn die Menge des Sulfats unterhalb einer gew
Grenze bleibt; darüber löst es sich einfach auf und scheidet
als krystallisirter Schwerspath aus. Das Kaliumorthopho
liefert mit Baryt oder Chlorbaryum oder phosphorsaurem I
das *Doppelsalz* $BaKPO_4$ in durchsichtigen, dendritischen
stallen. Meta- und pyrophosphorsaures Natron geben entw
das Salz $Ba_2P_2O_7$, oder, wenn die Menge des Baryts beträchtl
war, das *Baryumorthophosphat* $Ba_3(PO_4)_2$. Dieses bis jetzt
nicht krystallisirt zu erhalten gewesene Phosphat bildet g
durchsichtige, anscheinend quadratische Blättchen vom

---

1) JB. f. 1887, 411. — 2) Compt. rend. 106, 1599. — 3) Vgl. W
roth, JB. f. 1883, 318; daselbst auch die ältere Literatur.

Gewicht 4,1 bei 16°. Sie sind sehr löslich in verdünnten Säuren und werden auch von kochendem Wasser etwas verändert und undurchsichtig. Der Zusatz einer gewissen Menge Kochsalz begünstigt die Krystallisation, bei zu viel Chlornatrium erhält man ein Gemenge von Tribaryumphosphat und Chlorophosphat. Das Baryumsulfat wird durch phosphorsaures Natron nicht zersetzt. Trinatriumphosphat gab nur das Salz $Ba_3(PO_4)_2$. Mit *Kalk*, seinem Phosphat oder Sulfat, erhält man aus meta- oder pyrophosphorsaurem Kali nur das *Doppelsalz* $CaK_2P_2O_7$ in grofsen, durchsichtigen, hexagonalen Blättchen vom spec. Gewicht 2,7. Der Zusatz von Chlorkalium ändert nichts in der Zusammensetzung des erhaltenen Productes, wenn man Kalk oder sein Sulfat anwendet. Mit Calciumphosphat kann man auf diese Weise Apatit erhalten. Trikaliumphosphat giebt mit Kalk das dem Baryumsalz correspondirende, isomorphe *Salz* $CaKPO_4$. Natriummetaphosphat gab mit Kalk, je nach der Menge des angewandten Oxydes, zwei verschiedene Salze: das schon von Wallroth[1]) unter denselben Bedingungen dargestellte, $10CaO.8Na_2O.9P_2O_5$, in klinorhombischen Prismen und das von Ditte[2]) durch Einwirkung von Chlornatrium auf Calciumphosphat erhaltene *Salz* $CaNaPO_4$ in feinen, durchsichtigen, sechsseitigen Rosetten. Pyro- und Orthonatriumphosphat geben auf dieselbe Weise den Körper $3CaO.3Na_2O.2P_2O_5$ in feinen, durchsichtigen, klinorhombischen Nadeln, und das *Doppelphosphat* $CaNaPO_4$. Die Anwendung des Kochsalzes gestattet, gröfsere Krystalle zu erhalten, ein zu grofser Ueberschufs desselben veranlafst jedoch die Bildung von Chlorophosphaten. Meta- oder pyrophosphorsaures Kalium giebt mit *Strontian* oder dessen Phosphat oder Sulfat das *Doppelsalz* $SrK_2P_2O_7$ von derselben Form wie das Calciumsalz. Das orthophosphorsaure Kalium liefert das *Doppelsalz* $SrKPO_4$, dem Baryum- und Calciumsalz entsprechend. Natriummeta- und -pyrophosphat geben der Reihe nach zuerst *Strontiumpyrophosphat*, $Sr_2P_2O_7$, in kleinen, orthorhombischen Prismen, dann *Strontiumnatriumphosphat*, $SrNaP_7O_4$, durchaus dem Calcium- und Baryum-

[1]) JB. f. 1883, 318. — [2]) JB. f. 1883, 1867.

salz gleichend. Auch Strontiumsulfat wird durch Natriumphosphat zersetzt unter Bildung der vorhergehenden Salze. Natriumorthophosphat liefert ausschliefslich das *Doppelsalz* $SrNaPO_4$.

Derselbe[1]) hat einige neue *Doppelphosphate von Metallen der Magnesiumgruppe*, nach der bei der Einwirkung der Alkaliphosphate auf die alkalischen Erden angegebenen Weise (siehe S. 516 f.) dargestellt. *Kaliummetaphosphat* giebt mit *Magnesia* grofse, schiefrhombische Prismen von nahezu 100°, und der Zusammensetzung $MgKP_3O_9$, welche dem von Fleitmann und Henneberg[2]) auf nassem Wege erhaltenen Natrium-Calciummetaphosphat entsprachen. Dieselben lösen sich leicht in verdünnten Säuren, ihre Dichte ist 2,4 bei 20°. Es ist das einzige Metaphosphat, welches Er bei Seinen Versuchen erhalten hat. Pyro- und orthophosphorsaures Kalium geben mit Magnesia das dreibasische, schon von Grandeau[3]) erhaltene *Phosphat* $MgKPO_4$ in orthorhombischen Prismen. Amorphes Magnesiumphosphat giebt dieselben Producte wie Magnesia allein. Ein Zusatz von Chlorkalium führt, wie bei den Erdalkaliphosphaten, schliefslich zur Bildung von *Magnesiumchlorophosphat*. Natriummetaphosphat giebt je nach der Temperatur verschiedene Producte; bei niederer das *Pyrophosphat* $10 MgO . 8 Na_2O . 9 P_2O_5$, bei höherer das *Orthophosphat* $Mg_2Na_4(PO_4)_2$, in dendritischen, rechtwinkelig an einander gereihten und daher wahrscheinlich quadratischen Krystallen. Natriumpyrophosphat giebt das letztere Salz, Natriumorthophosphat das *Salz* $3 MgO . 3 Na_2O . 2 P_2O_5$ in dendritischen Krystallen. Die *Oxyde des Zinks und Cadmiums* geben mit dem *Kaliummetaphosphat* die *Pyrophosphate* $ZnO . K_2O . P_2O_5$ und $CdO . K_2O . P_2O_5$ in zerbrochenen, stark gefleckten Krystallen. Kaliumpyro- und -orthophosphat liefern die *Orthophosphate* $2 ZnO . K_2O . P_2O_5$ und $2 CdO . K_2O . P_2O_5$ in schiefrhombischen, in Säuren leicht löslichen Prismen. Die dreibasischen Phosphate bilden dieselben Producte, auch die Anwendung von Chloralkalimetallen ändert nichts in diesen Resultaten. Mit *Natriummetaphosphat* werden nach vorliegenden Angaben verschiedene Resultate erhalten.

---

[1]) Compt. rend. **106**, 1729. — [2]) JB. f. 1847 u. 1848, 357. — [3]) JB. f. 1886, 358.

nach Wallroth[1]) das *Salz* $ZnO.Na_2O.P_2O_5$, nach Scheffer[2]) dagegen $2ZnO.Na_2O.P_2O_5$. Nach Ihm lassen sich die beiden Producte bei wechselnden Mengen Zinkoxyd gewinnen. Man kann sogar ein intermediäres Product zwischen den beiden erhalten. *Natriumpyro- und -orthophosphat* geben mit *Zinkoxyd* die beiden *Salze* $ZnO.2Na_2O.P_2O_5$ und $2ZnO.Na_2O.P_2O_5$, das erstere in würfelförmigen Krystallen, das letztere in rhombischen Prismen. *Manganphosphat* giebt mit den Phosphaten des Kaliums die analogen Producte wie Zink und Cadmium, d. h. die *Phosphate* $MnO.K_2O.P_2O_5$ und $2MnO.K_2O.P_2O_5$, beide in schiefrhombischen Prismen. Nur in der Einwirkung einer Mischung von Alkalichlorid und -phosphat auf das dreibasische Manganphosphat unterscheiden sich die erhaltenen Producte, indem sich ein Chlorophosphat bildet, wenn die Menge des Alkaliphosphates unter eine gewisse Grenze sinkt. Mit den Natriumphosphaten erhält man das *Salz* $MnO.Na_2O.P_2O_5$ in rothen, stark gestreiften Prismen und die den Zinksalzen entsprechenden *Verbindungen*: $MnO.2Na_2O.P_2O_5$ und $2MnO.Na_2O.P_2O_5$. *Kobalt* und *Nickel* liefern ebenfalls in Zusammensetzung und Krystallform ganz identische Phosphate. Mit Kaliummetaphosphat entstehen die *Salze* $3CoO.3K_2O.2P_2O_5$ und $3NiO.3K_2O.2P_2O_5$, in schiefrhombischen Prismen. Kaliumpyro- und -orthophosphat geben $2CoO.K_2O.P_2O_5$ und $2NiO.K_2O.P_2O_5$ in orthorhombischen Prismen. Alle diese *Doppelsalze* sind leicht löslich in Säuren. Chlorkalium begünstigt die Krystallisation, ohne jedoch die Natur der Producte zu modificiren. Es entstehen hier ebensowenig, wie beim Zink und Cadmium, Chlorophosphate. Natriummetaphosphat giebt die *Salze* $10CoO.8Na_2O.9P_2O_5$, dichroistische, violett- und rosarothe Prismen, und $10NiO.8Na_2O.9P_2O_5$, isomorph mit dem Kobaltsalz. Mit einem Ueberschuſs von Oxyd erhält man den *Körper* $2CoO.Na_2O.P_2O_5$ in mit dem Zinksalz isomorphen Krystallen. Natriumpyro- und -orthophosphat geben die analogen Producte wie beim Zink, Cadmium und Mangan. Ein Zusatz von Chlornatrium bewirkt stets die Bildung des *Phosphats* $2CoO.Na_2O.P_2O_5$.

[1]) JB. f. 1883, 318. — [2]) JB. f. 1887, 259.

P. Hautefeuille und J. Margottet[1]) haben der von Ihnen früher dargestellten Verbindung von Phosphorsäure mit Kies säure analog zusammengesetzte *Verbindungen der Phosphorsäu mit Eisenoxyd und Thonerde* dargestellt. Bei 100° löst die dr basische Phosphorsäure etwa 15 Proc. Eisenoxyd und 8 Pr Thonerde auf. Erhält man diese Lösungen einige Zeit auf die Temperatur, so scheiden sich nach zwei bis drei Stunden g ausgebildete Krystalle aus, die auf porösem Porcellan von ih Mutterlauge befreit werden. Die mit dem *Eisenoxyd* erhalten Krystalle bilden schwach rosaroth gefärbte, rhombische Tafe von einem schiefrhombischen Prisma sich ableitend, von d Zusammensetzung $Fe_2O_3 . 3 P_2O_5 . 6 H_2O$. Die entsprechende *Th erdeverbindung*, $Al_2O_3 . 3 P_2O_5 . 6 H_2O$, bildet farblose, prismatisc Krystalle. Werden die Lösungen rasch auf 150 bis 200° erhi und auf dieser Temperatur erhalten, so scheiden sich wass ärmere *Verbindungen*, $Fe_2O_3 . 3 P_2O_5 . 4 H_2O$, in rechtwinkeligen, pe mutterglänzenden Blättchen, beziehungsweise $Al_2O_3 . 3 P_2O_5 . 4 H$ in langen, doppelbrechenden Nadeln ab. Wasserfreie Phosph entstehen, wenn die Phosphorsäurelösungen über 200° erhi werden, und zwar in verschiedenen Formen, je nach der Temp ratur. Zwischen 200 und 250° bildet das *Eisensalz*, $Fe_2O_3 . 3 P_2$ rhombische, kurze Prismen; von 250° bis zur beginnenden Rot gluth werden trikline Krystalle erhalten, bei Rothgluth endli krystallisirt es in langen, schiefrhombischen Prismen. Alle di verschiedenen Verbindungen werden von Wasser nicht angegriff Das *Thonerdephosphat*, $Al_2O_3 . 3 P_2O_5$, erscheint über 200° in Tetr ëdern mit gekrümmten Kanten, oberhalb 250° gehen sie in reg läre Octaëder mit Würfelflächen über und bei der Rothglu erhält man nur Würfel. Auch diese Krystalle werden nicht v Wasser angegriffen.

J. Giglioli[3]) hat den *Phosphorit* vom Cap Santa Maria Leuca analysirt mit folgendem Resultat:

---

[1]) Compt. rend. **106**, 135; J. pr. Chem. [2] **37**, 111 (Ausz.). — [2]) J f. 1883, 321; f. 1887, 451. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. **14**, 24; Che Centr. 1888, 632 (Ausz.).

$Ca_3(PO_4)_2$	$CaCO_3$	$CaSO_4$	Fe_2O_3	SiO_2 u. unlösl. Silicate	Thonerde und andere Substanzen	Wasser
39,22	39,84	1,81	4,02	3,88	12,98	1,25 Proc.

H. Dufet[1]) hat Seine krystallographischen Untersuchungen über die von Joly[2]) dargestellten *Silberphosphate* und *-arseniate* ausführlicher veröffentlicht.

G. v. Knorre und E. Oppelt[3]) haben einige *pyrophosphorsaure Salze*[4]) näher untersucht. Das von Pahl[4]) dargestellte saure *Calciumpyrophosphat* suchten Sie auch durch partielle Zersetzung des neutralen Salzes mit Oxalsäure zu erhalten, ohne jedoch auf diesem Wege zum Ziel zu kommen; auch die Einwirkung von überschüssiger Pyrophosphorsäure auf Calciumpyrophosphat lieferte kein Resultat. Versetzt man eine mäfsig concentrirte Lösung des durch Einwirkung von Essigsäure auf Natriumpyrophosphat dargestellten sauren Pyrophosphats mit Chlorcalcium, so bleibt das Gemisch zunächst klar, und erst nach längerer Zeit scheidet sich ein weifses, krystallinisches Salz aus. Sind die Lösungen sehr concentrirt, so erhält man einen flockigen Niederschlag, der in heifsem Wasser sehr schwer löslich ist und beim Erkalten krystallinisch wird. Die Zusammensetzung desselben ist $Ca_2P_2O_7 . 2(CaH_2P_2O_7) . 6H_2O$. Säuert man bei der Darstellung die Flüssigkeit mit Essigsäure an, so erhält man dasselbe Product. Durch längeres Kochen mit Wasser wird demselben Phosphorsäure entzogen und man erhält $Ca_2P_2O_7 . CaH_2P_2O_7 . 3H_2O$. In analoger Weise läfst sich ein saures *Strontiumpyrophosphat*, $2Sr_2P_2O_7 . SrH_2P_2O_7 . 6H_2O$, aus concentrirten Lösungen erhalten. Aus verdünnteren Lösungen scheidet sich das Salz $3Sr_2P_2O_7$ $SrH_2P_2O_7 . 2H_2O$, und beim Kochen der Lösung ein noch wasserärmeres Salz, $3Sr_2P_2O_7 . SrH_2P_2O_7 . H_2O$, ab. Der durch Fällen der sauren Natriumphosphatlösung mit Chlorbaryum er-

[1]) Zeitschr. Kryst. 13, 644 (Ausz.); Bull. soc. franç. Min. 1886, 9, 36, 273. [2]) JB. f. 1887, 360. — [3]) Ber. 1888, 769. — [4]) Vgl. Schwarzenberg, JB. f. 1847/48, 345; Persoz, JB. f. 1847/48, 352; Fleitmann u. Henneberg, JB. f. 1847/48, 353; H. Rose, JB. f. 1847/48, 351; Pahl, JB. f. 1873, ; Rammelsberg, JB. f. 1883, 317.

haltene krystallinische Niederschlag hat die Zusammenset $Ba_2P_2O_7 . BaH_2P_2O_7 . 3H_2O$.

H. Dufet[1]) hat die *Natriumphosphate*, *-arseniate* und *-h phosphate* krystallographisch und optisch untersucht. *Trinatr phosphat*, $Na_3PO_4 . 12H_2O$. Hexagonal (10$\bar{1}$0) (0001). Brechu exponent für D: $\omega = 1{,}4458$, $\varepsilon = 1{,}4524$. Spec. Gewicht 1,(*Dinatriumorthophosphat*, $HNa_2PO_4 . 12H_2O$; $a : b : c = 1{,}7319$: 1,4163; $\beta = 58^0 36'$. Eine von Mitscherlich beobachtete, nicht gemessene Form konnte Er als (83$\bar{8}$) bestimmen. HNa . $17H_2O$; $a : b : c = 1{,}2047 : 1 : 1{,}3272$; $\beta = 83^0 3'$. Beobac Formen dieses über 30° sich bildenden Salzes, (001), ($\bar{1}$01), ((210), ($\bar{1}$11), (111), (110). *Mononatriumorthophosphat*, NaH . $2H_2O$, rhombisch. Spec. Gewicht 1,9096[2]). NaH_2PO_4 . rhombisch, $a : b : c = 0{,}9336 : 1 : 0{,}9624$. Beobachtete For (110), (001), (100), (102), (101), (112), (111), (121). *Trinatr arseniat*, $Na_3AsO_4 . 12H_2O$, hexagonal, isomorph mit dem P phat. Spec. Gewicht 1,7593. *Dinatriumarseniat*, Na_2H . $12H_2O$, $a : b : c = 1{,}7499 : 1 : 1{,}4121$; $\beta = 58^0 11'$. Beobac Formen, (001), (010), (110), ($\bar{1}$01), (83$\bar{8}$), (41$\bar{4}$), (410). Na_2H . $7H_2O$; $a : b : c = 1{,}2294 : 1 : 1{,}3526$; $\beta = 82^0 46'$. Beobac Formen, (001), ($\bar{1}$01), (100), (010), (210), ($\bar{1}$11), (111), (110), (*Mononatriumarseniat*, $NaH_2AsO_4 . 2H_2O$. Spec. Gewicht 2,3 $NaH_2AsO_4 . H_2O$; aufser der gewöhnlichen, bereits von Mitscher untersuchten Form erhielt Er noch eine zweite Modification sich besonders aus warmen Lösungen ausscheidet, in kle gut ausgebildeten Krystallen, die jedoch rasch trübe we Monosymmetrisch; $a : b : c = 1{,}1087 : 1 : 1{,}1588$; $\beta = 87$ Formen, (110), (111), (011), (012). Spec. Gew. 2,67. *Natr pyrophosphat*, $Na_4P_2O_7 . 6H_2O$. Spec. Gewicht 1,8151[3]); *s Natriumpyrophosphat*, $Na_2H_2P_2O_7 . 6H_2O$. Spec. Gewicht 1,86 *Tetranatriumhypophosphat*, $Na_4P_2O_6 . 10H_2O$. Spec. Gewicht 1,82 *Trinatriumhypophosphat*, $Na_3HP_2O_6 . 9H_2O$. Spec. Gewicht 1,

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 14, 610 (Ausz.); Bull. soc. franç. Min. 1887, 10 — [2]) Krystallform, siehe JB. f. 1886, 359; Zeitschr. Kryst. 14, 27 [3]) Krystallform, siehe JB. f. 1886, 353; Zeitschr. Kryst. 14, 275.

Von den von Haushofer[1]) angegebenen Flächen fand Er nicht ($\bar{3}01$), ($\bar{3}02$), (332), ($\bar{1}0$, 10.3), dagegen fand Er die neuen Formen (332), ($\bar{3}31$), ($\bar{3}34$), (032); $a:b:c = 1{,}5521:1:1{,}5096$; $\beta = 77^{0}58'$. *Dinatriumhypophosphat*, $Na_2H_2P_2O_6 . 6 H_2O$. Spec. Gewicht 1,8491[2]).

L. Chevron und A. Droixhe[3]) haben einige *Magnesiumdoppelphosphate* und *-arseniate* dargestellt. Setzt man zu einer Lösung von Monokaliumphosphat nach und nach soviel gebrannte Magnesia, als sich noch ohne sofortige Fällung auflösen läfst und filtrirt die schwach trübe Flüssigkeit, so beginnt nach einigen Stunden die Abscheidung von nadelförmigen Krystallen, welche aus reinem *Dimagnesiumphosphat* bestehen; das Gleiche ist der Fall, wenn man frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd anwendet es ist auf diese Weise unmöglich, zu einem Doppelphosphat zu gelangen. Mischt man dagegen Kaliummonophosphat, Magnesiumsulfat und überschüssiges Kaliumdicarbonat in concentrirter Lösung mit einander, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag des *Doppelsalzes* $3 P_2O_5 . 6 MgO . 2 K_2O . 9 H_2O$; bei verdünnteren Lösungen kleine Krystalle von der Formel $2 P_2O_5 . 4 MgO . K_2O . 7 H_2O$. Diese Salze werden leicht durch Wasser zersetzt. Das *Natrium-* und *Lithiumdoppelsalz* kann man jedoch nicht auf analoge Weise erhalten; es entsteht entweder das *Dimagnesiumphosphat* oder, wenn man mit alkalischen Lösungen arbeitet, das *Trimagnesiumphosphat*; dagegen lassen sich leicht *Kaliummagnesiumarseniate* darstellen. Versetzt man eine Lösung von Monokaliumarseniat nach und nach mit kleinen Mengen gebrannter Magnesia, so scheiden sich aus der erhaltenen Flüssigkeit Krystalle ab, welche die Zusammensetzung $[2 As_2O_5 . 4 MgO . K_2O]_3 . 29 H_2O$ besitzen. Wendet man eine Mischung von Monokaliumarseniat, Magnesiumsulfat und Kaliumdicarbonat an, so entsteht in concentrirter Lösung ein krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $3 As_2O_5 . 6 MgO . K_2O . 13 H_2O$; in verdünnter entstehen kleine Krystalle, $2 As_2O_5 . 4 MgO . K_2O . 11 H_2O$. Ein *Natriummagnesiumarseniat* konnten Sie dagegen ebenfalls

[1]) JB. f. 1878, 225; f. 1879, 226. — [2]) Krystallform, siehe JB. f. 1886, 353; Zeitschr. Kryst. **14**, 275. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] **16**, 473.

nicht erhalten. Sie haben ferner das bekannte *Magne*
ammoniumarseniat untersucht und nachgewiesen, dafs da
100° getrocknete Salz nur noch den vierten Theil des Ammo
enthält, welcher der Formel $MgNH_4AsO_4$ entsprechen w
und ebenso verliert auch das *Magnesiumammoniumphosphat*
Trocknen auf 100° mit dem Krystallwasser einen Theil
Ammoniaks.

P. Drave [1]) hat durch eine Abänderung der von Sal
zur Darstellung der *Unterphosphorsäure* angewandten Met
indem Er die Oxydationsproducte in 25procentiger Natriuma
lösung auffing und dadurch die Bildung des sauren Nat
hypophosphats unter Freiwerden von Essigsäure veranlafste
Ausbeute erheblich vermehrt. Phosphorstangen wurden in Fl
chen von 5 cm Durchmesser und 10 cm Höhe gebracht und
Natriumacetatlösung hineingegossen, dafs der Phosphor noch
herausragte. An Bindfaden wurden dieselben zu fünf bis
in irdene Töpfe gestellt; die freien Enden der Bindfäden
über den Rand des Topfes, welcher mit einer Glasplatte be
wurde. Der hierdurch hergestellte Abstand von 1 bis 2 m
stattete der für die Oxydation des Phosphors erforderl
Luftmenge den Zutritt und regulirte ihn so, dafs eine Entzün
verhindert wurde. Zur Darstellung anderer *Hypophosphate* m
Er die Metallsalzlösung mit dem sauren Natriumhypopho
und fügte Natriumacetatlösung hinzu, erhielt jedoch hierbei
einheitlichen Salze. Besser eignet sich hierzu das neutral
triumhypophosphat $Na_4P_2O_6 . 10 H_2O$. Trägt man in eine
dünnte warme Lösung desselben z. B. Nickelsulfatlösun
Ueberschufs ein, so erhält man das unter dem Mikrosk
Form von Prismen erscheinende neutrale *Nickelhypoph*
$Ni_2P_2O_6 . 12 H_2O$. Wendet man dagegen stark verdünnte
auf 0° abgekühlte Lösungen an und läfst die Nickelsalzl
im dünnen Strahle in eine, einen Ueberschufs enthaltende L
von Natriumhypophosphat unter beständigem Umrühren einfl
so erhält man ein in sechseckigen Tafeln des hexagonale

[1]) Ber. 1888, 3401. — [2]) JB. f. 1877, 229; f. 1878, 224.

stems auftretendes *Doppelsalz* $NiNa_2P_2O_6 . 12H_2O$. Ganz dieselben Erscheinungen treten auch bei anderen Metallsalzen, z. B. des Kobalts, Cadmiums, Kupfers, Zinks, deren Hypophosphate von Ihm dargestellt wurden, auf. Ihre Zusammensetzung wird durch folgende Formeln ausgedrückt: *Kobalthypophosphat*, $Co_2P_2O_6 . 8H_2O$; *Kobalt-Natriumhypophosphat*, $[CoNa_2P_2O_6]_2 . 3H_2O$; *Cadmiumhypophosphat*, $Cd_2P_2O_6 . 2H_2O$; *Cadmium-Natriumhypophosphat*, $CdNa_2P_2O_6 . 6H_2O$; *Kupferhypophosphat*, $Cu_2P_2O_6 . 6H_2O$; *Zinkhypophosphat*, $Zn_2P_2O_6 . 2H_2O$. Diese Salze sind in Wasser so gut wie unlöslich; die Doppelsalze werden durch dasselbe zersetzt. Beim Erhitzen auf 110° verlieren einige Krystallwasser, andere oxydiren sich. Beim Glühen an der Luft verhalten sie sich ebenfalls verschieden. Das Cadmiumsalz zersetzt sich z. B. unter Bildung von Phosphormetall, die Kobalt- und Nickelsalze oxydiren sich dagegen, jedoch ohne genügend Sauerstoff bis zur Bildung des Pyrophosphats aufzunehmen.

L. Amat[1]) machte im Anschlufs an Seine[2]) früheren Beobachtungen einige Angaben über *saure Phosphite der Alkalimetalle. Mononatriumphosphit*, $[PO_3H_2Na]_2 . 5H_2O$. Man sättigt eine Lösung von phosphoriger Säure mit einem gleichen Aequivalent Natronhydrat oder -carbonat, was man leicht mit Hülfe von Methylorange als Indicator erreicht, und verdampft die Lösung so weit, dafs sich das Salz beim Erkalten abscheiden kann. Da aber häufig die Lösung übersättigt bleibt, und erst auf Zusatz eines Partikels des festen Salzes krystallisirt, so ist es zweckmäfsiger, dieselbe so weit zu concentriren, dafs sie der obigen Formel entspricht. Eine solche Lösung krystallisirt oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedenfalls aber bei der Abkühlung auf —20 bis —25°. Die erhaltenen Krystalle lassen sich leicht von der nicht syrupförmigen Mutterlauge trennen und durch Umkrystallisiren reinigen. Auch indem man mittelst Methylorange eine Sodalösung mit Phosphortrichlorid sättigt, kann man das Salz erhalten, doch ist die Ausbeute sehr gering, da das gebildete Chlornatrium viel Mutterlauge zurückhält. Das Salz ist sehr

[1]) Compt. rend. **106**, 1351. — [2]) JB. f. 1887, 425.

löslich in Wasser, leichter in heifsem als in kaltem. Bei 0° löst 1 Thl. Wasser 0,56 Thle., bei 10° 0,66 Thle., bei 42°, dem Schmelzpunkt des Salzes, 1,93 Thle. Salz. Concentrirt man die Lösung bei 100°, so lassen sich auch krystallwasserärmere Salze, ja selbst ein wasserfreies Salz erhalten. Fährt man fort, das Salz über 100° zu erhitzen, so kann es noch mehr Wasser verlieren, um in ein *pyrophosphorigsaures Salz* überzugehen. *Monokaliumphosphit*, PO_3H_2K, erhält man ganz analog wie das vorhergehende; es ist noch leichter löslich und läfst sich daher auch schwieriger rein erhalten. Die Existenz dieser Salze läfst keinen Zweifel an dem zweibasischen Charakter der *phosphorigen Säure*.

Derselbe[1]) hat über die Existenz eines *Natriumpyrophosphits* noch weitere Angaben gemacht. Erhitzt man das im Vacuum krystallwasserfrei gemachte saure Natriumphosphit gegen 160°, so verliert es noch $^1/_2$ Mol. Wasser und geht in *Natriumpyrophosphit*, $P_2O_5Na_2H_2$, über. Dieses ist sehr leicht löslich in Wasser. Die Lösung unterscheidet sich von der des Mononatriumphosphits durch mehrere Eigenschaften. Während das Phosphit in einer Silberlösung einen zuerst weifsen, sich rasch schwärzenden Niederschlag hervorruft, fällt das Pyrophosphit zuerst gar nicht, und erst langsam scheidet sich schwarzes, metallisches Silber aus. Besonders auch gegen Methylorange und Phenolphtaleïn tritt dieser Unterschied hervor. Das Phosphit ist neutral gegen Methylorange, sauer gegen Phenolphtaleïn. Das Pyrophosphit ist neutral gegen die beiden Reagentien. Damit diese Reactionen gelingen, mufs man die Salze in der Kälte auflösen, indem beim Erwärmen das Pyrophosphit leicht in das saure Phosphit übergeht.

G. Lunau[2]) empfahl zur Darstellung der *unterphosphorigen Säure* folgendes Verfahren. 3,727 g Calciumhypophosphit werden in 2,4 Liter Wasser, andererseits 2,765 g Oxalsäure in 0,6 Liter Wasser gelöst, beide Lösungen vermischt, filtrirt und das Filter nachgewaschen, bis 4,5 Liter Flüssigkeit entstanden sind. Hier-

[1]) Compt. rend. **106**, 1400. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] **18**, 872; Chem. Centr. 1888, 1199 (Ausz.).

auf wird auf 100° erhitzt, fünf Tage lang bei Seite gestellt, nochmals filtrirt und auf circa 470 ccm eingedampft. Die erhaltene Lösung soll ein specifisches Gewicht von 1,1367 haben und 30 procentig sein. Die großen Wassermengen bezwecken die völlige Abscheidung des Calciumoxalats. Für die nach anderen Methoden dargestellte unterphosphorige Säure giebt Er noch einige Prüfungsvorschriften.

H. Rebs[1]) hat durch Extrahiren der durch Zusammenschmelzen von amorphem Phosphor mit Schwefel erhaltenen Phosphorsulfide mit Schwefelkohlenstoff folgende Verbindungen krystallisirt[2]) dargestellt. *Phosphorpentasulfid*, P_2S_5, bildet hellgelbe, in Schwefelkohlenstoff nicht leicht lösliche Krystalle, *Phosphorsesquisulfid*, P_4S_3, lange, spießige, bei 165° schmelzende Krystalle. Beim Auslaugen der nach dem Verhältniß P_2S_3 dargestellten Verbindung erhielt Er zuerst ein Product, welches der Formel PS sehr nahe kam. In den späteren Extractionen werden jedoch stark glänzende, prismatische *Krystalle* erhalten, deren Zusammensetzung, in Uebereinstimmung mit Ramme[2]), nahezu der Formel PS_2 entsprach. Wird indeß Schwefel und Phosphor im Verhältniß PS im Kohlensäurestrom zusammengeschmolzen und dieses Product mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, so lassen sich Extracte von der Zusammensetzung P_2S_3 erhalten, so daß es scheint, als ob auf die zuletzt angegebene Weise das *Phosphortrisulfid* darstellbar sei.

T. E. Thorpe und J. W. Rodger[3]) haben eine vorläufige Mittheilung über *Thiophosphorfluorid*, PSF_3, gemacht. Erhitzt man Phosphorpentasulfid mit Bleifluorid, am besten in einer Bleiröhre, so bildet sich ein Gas, das aus PSF_3 besteht. Derselbe Körper entsteht auch beim Erhitzen einer Mischung von Schwefel, Phosphor und Bleifluorid, wobei, um die Reaction zu mäßigen, ein großer Ueberschuß an letzterem nöthig ist. Auch beim Erhitzen einer Mischung von Arsentrifluorid mit Phosphorsulfochlorid in zugeschmolzenen Röhren entsteht dieses Gas, doch

---

[1]) Ann. Chem. **246**, 365. — [2]) Vgl. Ramme, JB. f. 1879, 226. — [3]) Chem. Soc. J. **53**, 766; Monit. scientif. [4] 2, 1384.

ist die erste Methode der Darstellung die beste. Der Körper ist ein durchsichtiges, farbloses Gas, das im Cailletet'schen Apparat verflüssigt werden kann; in Berührung mit Luft entzündet es sich von selbst und verbrennt mit blasser, gelbgrüner Flamme. Es löst sich in Wasser, aber nicht sehr rasch, in jedem Verhältnifs in Aether, nicht in Alkohol und Benzol und ist ohne Wirkung auf Quecksilber. Durch Hitze oder durch den elektrischen Funken wird es zersetzt unter Abscheidung von Schwefel. Erhitzt man es in einer Glasröhre, so scheiden sich Phosphor und Schwefel ab und es entsteht unter Volumenänderung Fluorsilicium. Von Bleihyperoxyd wird es vollständig absorbirt und mit Ammoniak bildet es eine weifse, feste Masse. Ueber erhitztes Natrium geleitet, fängt es Feuer und verbrennt mit rother Flamme. Der Rückstand giebt mit Wasser nicht entzündlichen Phosphorwasserstoff.

W. Couldridge [1]) hat das Verhalten des von Gladstone [2]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chlorammonium erhaltenen *Chlorphosphorstickstoffs*, $P_3N_3Cl_6$, näher untersucht. Die geringe Ausbeute, die man bei der oben erwähnten Reaction erhält, ist bedingt durch die Bildung von *Phospham*, $P_3N_3(NH)_3$, welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Chlorphosphorstickstoff nach der Gleichung $P_3N_3Cl_6 + 3\,NH_3 = P_3N_3(NH)_3 + 6\,HCl$ entsteht. Wie Hofmann [3]) gezeigt hat, wirken nicht nur Ammoniak, sondern auch Amine auf den Chlorphosphorstickstoff ein. Die von Hofmann dargestellte Verbindung $P_3N_3(NHC_6H_5)_6$ ist eine ölige, nicht krystallisirbare Substanz, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Salzsäure wirkt bei 150° noch nicht darauf ein, beim Erhitzen damit auf 250° wird sie vollständig in Phosphorsäure, Chlorammonium und chlorwasserstoffsaures Anilin zersetzt. Durch Einwirkung von *Orthotoluidin* bildet sich eine ähnliche Verbindung, $P_3N_3(NHC_7H_7)_6$; auch *Phenylhydrazin* und *Piperidin* geben ähnliche Verbindungen. Versuche, das Chlor durch *Cyan* zu ersetzen, sowie auch die Einwirkung von Natrium und *Zinkäthyl* führten zu keinem Resultat.

[1]) Chem. Soc. J. 53, 398 bis 402. — [2]) JB. f. 1850, 282, 286. — [3]) JB. f. 1884, 364.

Nach R. Engel[1]) ist die Dichte der gefällten braunen Modification des *Arsens* nicht 3,7, wie Geuther[2]) angiebt, sondern in Uebereinstimmung mit Seinen[3]) früheren Angaben 4,6.

Fr. Rüdorff[4]) hat im Verfolg Seiner[5]) Untersuchungen über die Verbindungen des *Arsentrioxyds* mit *Jod*-, *Brom*- und Chlorkalium auch noch entsprechende *Natriumverbindungen* erhalten. Die *Bromnatriumverbindung*, $NaBr.2As_2O_3$, erhält man, wenn man in 350 ccm Wasser unter Erhitzen bis zum Sieden 20 g Arsentrioxyd und 120 g Bromnatrium löst, die fast klare Lösung filtrirt und, wie früher beschrieben, langsam erkalten läfst. An hineingestellten Glasplatten krystallisirt die Verbindung in Form sechsseitiger Täfelchen. Die Verbindung ist sehr weich und läfst sich leicht von der Glasplatte entfernen. Beim Erwärmen mit Wasser wird sie zersetzt unter Abscheidung von arseniger Säure. Die *Jodnatriumverbindung*, $NaJ.2As_2O_3$, erhält man aus einer Lösung von 60 g Jodnatrium und 22 g Arsentrioxyd in 500 ccm Wasser. Aussehen und Eigenschaften derselben entsprechen der Bromnatriumverbindung. Setzt man zu einer Lösung von Natriumarsenit eine hinreichende Menge Brom- oder Jodnatrium, so erhält man gleichfalls obige Verbindungen, aber durch anhaftendes Arsenit verunreinigt. Eine Verbindung mit *Chlornatrium* darzustellen, gelang nicht.

B. Brauner und F. Tomiček[6]) haben Ihre[7]) Untersuchungen über das Verhalten der *Arsensäure gegen Schwefelwasserstoff* auch anderweitig veröffentlicht.

Leroy W. McCay[8]) hat den Nachweis zu führen versucht, dafs, wenn eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung eines *Arseniats* ungenügend mit *Schwefelwasserstoff* behandelt wird, um das Arsen als Arsentrisulfid oder -pentasulfid zu fällen, in der klaren Lösung eine *Thiooxyarsensäure*, H_3AsO_3S, enthalten sei, deren *Kaliumsalz* schon von Bouquet und Cloëz[9]) analysirt wurde.

[1]) Bull. soc. chim. [2] 50, 194. — [2]) JB. f. 1887, 430. — [3]) JB. f. 1883, — [4]) Ber. 1888, 3051. — [5]) JB. f. 1886, 368; f. 1885, 452. — [6]) Chem. J. 53, 145. — [7]) JB. f. 1887, 434. — [8]) Am. Chem. J. 10, 459; Chem. News 57, 54. — [9]) Ann. Chem. 56, 216.

Des Cloiseaux[1]) hat die optischen Eigenschaften des *Haidingerits (arsensaurer Kalk)* näher untersucht. Die Krystalle zeigen ein Prisma von 100°. Sie sind erkennbar an einer Spaltfläche von sehr lebhaftem Perlmutterglanz.

H. Dufet[2]) hat durch langsame Diffusion der Lösungen von salpetersaurem Kalk und Dinatriumarseniat Krystalle von *arsensaurem Kalk*, identisch mit dem *Pharmakolith*, dargestellt. Seine Analysen ergaben die Zusammensetzung $CaHAsO_4 . 2H_2O$, anstatt der von Klaproth und Rammelsberg für den Pharmakolith gefundenen $CaHAsO_4 . 2^1/_2 H_2O$. Da die Krystalle ziemlich grofs und gut ausgebildet sind, so hat Er mit denselben eine vollständige optische Untersuchung ausgeführt, auf deren Details hier verwiesen werden mufs.

Auch Des Cloiseaux[3]) hat die optischen Eigenschaften des natürlichen *Pharmakoliths* mit dem künstlichen von Dufet (siehe oben) verglichen und dieselben identisch gefunden. Der einzige Unterschied, welcher noch zwischen ihnen besteht, ist der Ueberschufs von 4 Proc. Wasser, den die alten Analysen in den natürlichen Krystallen angeben. Man mufs jedoch berücksichtigen, dafs die Krystalle hygroskopisch sind und einen Theil ihres Wassers bei 100° verlieren, um so mehr, als die analysirten Proben wahrscheinlich mit etwas *Wapplerit* vermischt waren.

J. A. Bachmann[4]) hat durch Erhitzen von *arseniger Säure in trockenem Ammoniak* ein *Arsennitrid* darzustellen versucht, jedoch ohne Erfolg. Beim Erhitzen von arseniger Säure in *Cyangas* entstand ein braunes Sublimat, welches viel arsenige Säure enthielt, daneben beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak entwickelte und daher möglicherweise das gesuchte Arsennitrid enthielt. Da es nur Spuren von Kohlensäure beim Verbrennen mit Sauerstoff entwickelte, so ist die Möglichkeit, dafs es Paracyan enthielt, nicht wohl zulässig.

F. Hérard[5]) hat die zuerst von Gore[6]) bei der Elektrolyse

---

[1]) Compt. rend. 106, 1218. — [2]) Daselbst, S. 1238. — [3]) Daselbst, S. 1215. — [4]) Ann. Chem. J. 10, 42. — [5]) Compt. rend. 107, 420. — [6]) JB. f. 1855, 382; f. 1858, 177, 179; f. 1862, 162; f. 1863, 233.

n Antimonchlorid erhaltene allotropische Modification des *Anti-ms* auch direct erhalten, als Er Antimon in einem Stickstoff-om zur Dunkelrothgluth erhitzte. Es entwickelten sich grauliche mpfe, welche sich an den Wänden der Glasröhre zu einem uen Pulver verdichteten. Dasselbe zeigt unter dem Mikroskop ine, rosenkranzartig an einander gereihte Kugeln, wie das orphe *Arsen* von Bettendorf[1]) und enthält 98,7 Proc. Anti-n. Seine Dichte ist 6,22, während das krystallisirte die Dichte 25 bis 6,737 besitzt. Es schmilzt erst gegen 614°, während r Schmelzpunkt des krystallisirten bei 440° liegt. Berück-htigt man, dafs im Wasserstoffstrom oder im Vacuum das orphe Antimon nicht erhalten werden kann, so hat man Grund r Annahme, dafs der Stickstoff nicht nur als indifferentes Gas rkt, sondern sich mit dem Antimon zu einem *Nitrid* verbindet, s, indem es sich in den weniger heifsen Theilen des Apparates rsetzt, amorphes Antimon zurückläfst [2]).

W. Feit und K. Kubierschky[3]) haben vergeblich versucht, *hioantimoniate* darzustellen, in denen aufser Schwefel auch noch uerstoff vorhanden ist. Trägt man Antimonpentasulfid in äfsig concentrirte Natronlauge ein, so scheidet sich in dem afse, als sich das Pentasulfid löst, ein krystallinischer Nieder-hlag ab, der sich bei der Analyse als Natriummetantimoniat wies. Die von dem ausgeschiedenen Metantimoniat abgegossene uge schied auf Zusatz von absolutem Alkohol ein krystal-isches Pulver ab, das unter dem Mikroskop vollkommen mogen war und aus dem bekannten *Tetrathioantimoniat*, dem chlippe'schen Salz, bestand. Ein zweiter Versuch, nach Analogie er von Wurtz[4]) erhaltenen Monothiophosphorsäure durch Ein-agen von Antimonsulfotrichlorid in Natronlauge zu einem lonothioantimoniat zu gelangen, ergab wieder den unlöslichen iederschlag von Metaantimoniat, während die Lösung das etrathioantimoniat enthielt. Auch ein Versuch, mit Bleioxyd inen Theil des Schwefels zu entziehen, gelang nicht in dem

---

1) JB. f. 1867, 252. — 2) Vgl. Fr. Pfeifer, JB. f. 1881, 279. — 3) Ber. 1888, 1660. — 4) JB. f. 1847 u. 1848, 362.

gewünschten Sinne. Schwefel wurde zwar entzogen, aber es bildete sich wieder Natriumantimoniat, während das übrige Tetrathioantimoniat unverändert blieb. Kocht man Natriummetantimoniat mit einer Lösung von Schwefelnatrium, so entsteht gleichfalls Natriumtetraantimoniat.

Ch. A. Parson[1]) hat über das Verhalten der *Kohle* bei hohen Temperaturen und bei starken Drucken für sich und in Berührung mit anderen Substanzen, besonders in Hinsicht auf die Anwendung derselben bei der elektrischen Beleuchtung, Untersuchungen angestellt. Auf dieselben mufs, da sie in chemischer Beziehung nur geringes Interesse darbieten, verwiesen werden.

Jerofeieff und Latschinoff[2]) haben in einem am 10./22. September 1886 in Nowo-Urei, Gouvernement Penza, Rufsland, gefallenen *Meteoriten* von 1900 g Gewicht, 2,26 Proc. kohlenartige Substanzen nachgewiesen, welche aus einer Mischung *amorpher Kohle* und *Diamant* in mikroskopischen Körnern, vielleicht in der Form des Carbonados bestanden. — Zu dieser Mittheilung machte Daubrée[3]) einige interessante Bemerkungen über das Vorkommen und die mögliche Bildung der *Diamanten*, worauf hier verwiesen werden mufs.

G. Roster[4]) hat eine Untersuchung über den *Kohlensäuregehalt der Luft* und des *Bodens* von *Florenz* veröffentlicht und einige Beziehungen zwischen der atmosphärischen und tellurischen Kohlensäure aufgestellt.

Nach W. Hempel[5]) haben die von Drehschmidt[6]) beobachteten Unregelmäfsigkeiten bei der *Absorption von Kohlenoxyd* durch *Kupferchlorürlösung* nicht ihren Grund darin, dafs eine gebrauchte Kupferchlorürlösung Kohlenoxyd abgeben kann, wenn sie mit anderen Gasen in Berührung gebracht wird, sondern

---

[1]) Chem. News 57, 253; Lond. R. Soc. Proc. 44, 320; Monit. scientif. [4] 2, 1268. — [2]) Compt. rend. 106, 1679. — [3]) Daselbst, S. 1681; vgl. auch eine Mittheilung von H. Lewis, Philad. Acad. Proc. 1886, 81. — [4]) Staz. sperim. agrar. 15, 320; Atti dell R. Acc. dei georgofili di Firenze 66, 395 bis 424. — [5]) Ber. 1888, 898; vgl. JB. f. 1887, 2383. — [6]) JB. f. 1887, 2383.

darin, dafs eine mit diesen Gasen nicht gesättigte Kupferchlorürlösung zur Anwendung kam.

H. Drehschmidt[1]) hat darauf hin das Verhalten von *Wasserstoff und Stickstoff* gegen noch nicht gebrauchtes, kohlenoxydfreies, *salzsaures Kupferchlorür* untersucht und gefunden, dafs eine Vermehrung des Volumens durch Abgabe von mechanisch absorbirten Gasen eine verschwindende ist gegenüber derjenigen durch Abgabe von Kohlenoxyd. Der bei der Bestimmung des letzteren im Orsat'schen Apparat oder in der Hempel'schen Pipette hinterbleibende Gasrest enthält immer noch bedeutende Mengen von Kohlenoxyd, welches erst durch eine erneute Behandlung mit frischer oder wenig gebrauchter Kupferchlorürlösung absorbirt wird.

Auch T. Lonatschewsky-Petrunjaki[2]) hat Untersuchungen über die *Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorürlösung* veröffentlicht. Scharf ausgeglühte Thonkugeln wurden mit einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure getränkt und dann in reines Kohlenoxyd gebracht. Zu diesem kamen danach kohlenoxydhaltige Gasgemische oder auch reine Gase, unter Beobachtung der hierbei stattfindenden Volumenveränderungen. Die durch Verweilen in reinem Kohlenoxyd damit gesättigten Thonkugeln schieden sowohl in reinem Wasserstoff, als auch in einem Gemisch von Wasserstoff mit Kohlenoxyd immer wieder einen Theil von letzterem aus, während bei nicht vollständig mit dem Gase gesättigten Thonkugeln, je nach dem Gehalt an Kohlenoxyd, entweder eine Absorption oder eine Ausscheidung von Kohlenoxyd stattfand. Aus Seinen zahlreichen Versuchen glaubt Er annehmen zu können, dafs diese Absorptionserscheinungen dem Gesetze des partiellen Druckes des Kohlenoxyds im Gasgemische unterworfen sind. Jedenfalls ist festgestellt, dafs die Methode von Bunsen der Absorption von Kohlenoxyd aus Gasgemischen durch eine saure Kupferchlorürlösung nicht wohl angewendet werden kann. Besser und etwa

---

[1]) Ber. 1888, 2158. — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 426; Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1888, [1] 108.

$2^1/_2$ mal schneller wirkt eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, doch ist auch hier die Absorption noch zu langsam.

H. Quantin[1]) hat Seine[2]) Beobachtungen über die Einwirkung des *Tetrachlorkohlenstoffs auf Oxyde*[3]) verallgemeinert. 1. Die *Carbonate des Natriums* und *Baryums* werden hierdurch in der Rothgluth in Chloride verwandelt. Dabei entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxychlorid. 2. Die unschmelzbaren *Borate des Eisens und der Thonerde* werden vollständig verflüchtigt, ferner die *Thone* unter gleichen Umständen lebhaft angegriffen. Sind sie sehr reich an Kieselsäure, so geben sie nur Spuren von Chlorsilicium. Die Menge der Kieselsäure, welche in Chlorsilicium umgewandelt wird, ist um so bedeutender, je mehr Thonerde der Kaolin enthält, wie wenn die Umwandlung dieser Base auch die der Kieselsäure mit sich zöge. Die *Bor-* und *Kieselsäure* widerstehen daher der Einwirkung des Chlorkohlenstoffs in ihren Verbindungen nicht so gut als im isolirten Zustande. 3. Die *Sulfate* des *Kaliums* und *Baryums* wandeln sich bei Rothgluth im Dampfe des Chlorkohlenstoffs theilweise in Chloride um, unter Entwickelung von Kohlensäure, Chlorkohlenoxyd und *Pyrosulfurylchlorid*, $S_2O_5Cl_2$. 4. *Calciumphosphat* im Dampfe des Chlorkohlenstoffs geglüht, erzeugt *Phosphorpentachlorid*, indem wahrscheinlich das nach Riban[4]) zunächst entstehende Phosphoroxychlorid durch den Chlorkohlenstoff in Pentachlorid übergeführt wird. 5. *Wolfram- und Molybdänsäure* verflüchtigen sich schon bei Dunkelrothgluth, indem sie in die *Oxychloride*, $WOCl_4$ und WO_2Cl_2, resp. $MoOCl_4$ und MoO_2Cl_2, übergehen. Die Molybdänsäure giebt aufserdem noch ein in Chlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff lösliches Chlorid. *Uransäure* liefert in gleicher Weise ein *Oxychlorid* und *Chlorid des Urans*. Dieselben Resultate werden auch erhalten, wenn man ein *Gemenge von Chlor und Kohlenoxyd* anwendet. Es geht daraus hervor, dafs der Kohlenstoff auch in seinen gasförmigen Verbindungen die reducirende Wirkung ausübt, welche für ihn im festen Zustande charakteristisch ist.

---

[1]) Compt. rend. 106, 1074. — [2]) JB. f. 1887, 380. — [3]) Vgl. L. Meyer, JB. f. 1887, 379; Demarçay, JB. f. 1887, 380. — [4]) JB. f. 1882, 271.

A. Gautier[1]) hat in der Einwirkung des *Schwefelkohlenstoffs auf Thon* eine Methode zur Darstellung des *Kohlenoxysulfids* aufgefunden. Man füllt hierfür eine weite Porcellanröhre mit vorläufig durch schwaches Glühen entwässertem Kaolin, bringt dieselbe in einem gut ziehenden Ofen mittelst eines Gemenges von Coaks und Retortenkohle zum Weifsglühen und leitet, nachdem man die Luft durch Kohlensäure verdrängt hat, einen Strom von trockenen Schwefelkohlenstoffdämpfen hindurch. Aus der Röhre tritt eine Mischung von 1 Proc. Kohlensäure, 60 bis 64 Proc. Kohlenoxysulfid, 35 bis 39 Proc. Kohlenoxyd und eine Spur Schwefelwasserstoff aus, welcher aufserdem noch die Dämpfe des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs beigemengt sind. Die Menge des Kohlenoxyds nimmt zu, wenn die Temperatur sich erniedrigt, die des Kohlenoxysulfids, wenn sie sich erhöht. Um die Gase zu reinigen, leitet man sie durch eine mit Eiswasser halb gefüllte Flasche, dann durch Kalilauge, drittens durch eine hohe Schicht von Kupferchlorür, viertens durch eine alkoholische Anilinlösung, schliefslich durch eine Röhre, die mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke enthält; die kleinen Mengen von Kohlenoxyd, Alkoholdämpfen und Feuchtigkeit, welche das so gereinigte Gas noch enthält, entfernt man dadurch, dafs man das Gas über Quecksilber mit etwas Kupferchlorür, einigen Stücken trockenem Kalihydrat, und schliefslich mit etwas Schwefelsäure zusammenbringt. Die alkoholische Anilinlösung verbindet sich bekanntlich sehr energisch mit Schwefelkohlenstoff zu Diphenylsulfocarbamid, läfst dagegen, wie Er sich überzeugt hat, das Kohlenoxysulfid unverändert. Man kann daher durch eine Lösung von Anilin in Alkohol den Schwefelkohlenstoff viel vollständiger beseitigen, als es bisher der Fall war. Die Eigenschaften des so erhaltenen reinen Gases fand Er mit den früheren Angaben übereinstimmend, der Geruch ist sehr schwach zwiebelartig, etwas ätherisch. Ammoniak wirkt langsam unter Bildung von Monothiocarbamat ein, Natronlauge ebenfalls sehr langsam unter Bildung von Monothiocarbonat, das sich durch Wasser theilweise

[1]) Compt. rend. 107, 911.

in Carbonat, Natriumsulfhydrat, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Er hat ferner auch die Verbindungen näher untersucht, die sich bei der Einwirkung von *Schwefelkohlenstoff*dämpfen auf andere Oxyde bilden. Für den Zweck der Darstellung des *Kohlenstoffoxysulfids* gewährt nur noch die *Thonerde* gute Resultate. Sie mufs hierfür jedoch bis zur Weifsgluth erhitzt werden, denn bei Kirschrothgluth erhält man nur Kohlenoxyd mit wenig Kohlensäure und etwas Kohlenoxysulfid. Leitet man dagegen die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs bei Weifsgluth über ein Gemenge von Thonerde und Kohle, so erhält man beinahe reines Kohlenoxysulfid. Mit anderen Metalloxyden, *Blei-*, *Kupfer-*, *Zink-*, *Eisenoxyd* erhält man, wie schon Fremy[1]) constatirte, gut krystallisirte Sulfide, aber kein oder nahezu kein Kohlenoxysulfid. Mit *Bleioxyd* gewinnt man schweflige Säure und Kohlensäure. Der Kaolin, der zur Darstellung des Kohlenoxysulfids diente, wird zum Theil, unter Verlust eines Theils seines Siliciums, welches als Schwefelsilicium in weifsen Nadeln sublimirt, in eine Substanz von graphitartigem Aussehen umgewandelt, welche durch Wasser unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Thonerde neben gallertartiger Kieselsäure zersetzt wird, und daher wohl aus einem *Thiosilicat der Thonerde* besteht.

H. Bergreen[2]) hat eine eingehende Untersuchung über das *Thiophosgen* ausgeführt. Das jetzt im Grofsen in der Technik dargestellte Thiophosgen, $CSCl_2$, ist eine rothe, leicht bewegliche Flüssigkeit, die durch die Feuchtigkeit der Luft langsam zersetzt wird und deshalb beim Oeffnen des Gefäfses stark raucht. Sein Geruch ist süfslich und greift die Schleimhaut stark an, der Siedepunkt liegt bei 68 bis 74°. In einer Röhre, dem Sonnenlicht ausgesetzt, geht es in die feste *polymere* Modification über. Die schön ausgebildeten Krystalle zeigten nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier und Trocknen über Schwefelsäure den von Rathke[3]) angegebenen Schmelzpunkt 112,5°. Gegen kaltes Wasser sind sie sehr beständig, beim Kochen ist die Zersetzung auch erst in einigen Stunden beendet. Als Zersetzungsproducte

[1]) JB. f. 1852, 341. — [2]) Ber. 1888, 337. — [3]) JB. f. 1873, 309.

treten Salzsäure, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff auf. Bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Ammoniak bildet sich, wie schon Rathke[1]) fand, fast nur Rhodanammonium. Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf die absolut ätherische Lösung bildet sich daneben in kleiner Menge ein Körper, der ein lösliches Silbersalz bildet und mit Chlorbaryum einen weifsen Niederschlag giebt. Die Zersetzung geht daher im Sinne folgender Gleichung von statten: $CSCl_2 + H_2NH = 2HCl + CSNH$. Um zu prüfen, ob nicht ein Zwischenproduct im *Thioharnstoffchlorid* auftritt, wurde das Thiophosgen mit überschüssigem Salmiak in einer Röhre eingeschmolzen und einige Stunden auf 200° erhitzt, wobei das Phosgen $COCl_2$, nach Gattermann und Schmidt[2]) Harnstoffchlorid, $COCl(NH_2)$, giebt. Die Reaction verlief jedoch nicht in dem erwarteten Sinne, sondern es bildete sich Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff. — Ueber die Einwirkung des Thiophosgens auf organische Körper siehe den organischen Theil dieses Berichtes.

Nach W. Hampe[3]) läfst sich *amorphes Bor* leicht durch Elektrolyse darstellen. Zu diesem Zwecke wird Borax in einem Tiegel aus Retortenkohle geschmolzen und als positiver Pol ein Platindraht, als negativer Pol ein Stück Retortenkohle eingetaucht. An jenem entwickelt sich der Sauerstoff, an diesem scheidet sich primär Natrium aus, welches sofort secundär Bor reducirt.

S. G. Rawson[4]) empfahl als Vorlesungsversuch zur Darstellung kleinerer Mengen von *Bor*, mittelst Borsäure, Flufsspath und concentrirter Schwefelsäure, Borfluorid zu entwickeln, und dasselbe durch schwer schmelzbare Kugelröhren, in denen sich kleine, zum Glühen erhitzte Stückchen von metallischem Kalium befinden, zu leiten.

P. Georgievič[5]) wies, um die Zugehörigkeit des *Bors* zu der dritten Gruppe des periodischen Systems der Elemente und den dadurch geforderten basischen Charakter der Borsäure noch

---

[1]) JB. f. 1873, 309. — [2]) JB. f. 1887, 677. — [3]) Chem. Centr. 1888, 1022 (Ausz.); Chemikerzeitung 12, 841. — [4]) Chem. News 58, 283. — [5]) J. pr. Chem. [2] 38, 118.

näher zu illustriren, auf folgendes weniger bekannte Verhalten derselben hin. Die Lösungen der Alkalicarbonate wie der Dicarbonate werden durch *Borsäure* nicht verändert: ein Aufbrausen ist nicht zu beobachten. Eine *Boraxlösung* absorbirt so beträchtliche Mengen von eingeleitetem Kohlendioxyd, dafs die Borsäure dadurch wahrscheinlich vollständig verdrängt wird. Ferner wird in Wasser suspendirtes *Baryumborat* durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas in wenigen Augenblicken gelöst. Aus einer Mischung von Kaliumjodid und Kaliumjodat oder Kaliumnitrit wird durch Borsäure kein Jod frei gemacht. Die durch Eisenchlorid in Acetatlösungen hervorgebrachte dunkelrothe Färbung wird durch Borsäure nicht zum Verschwinden gebracht, ja nicht einmal die violette Färbung des Phenols mit Eisenchlorid. Kocht man eine Boraxlösung mit freiem Jod, so hat man in der Lösung nach einiger Zeit freie Borsäure, Jodnatrium und jodsaures Natron. Ein sehr schwerwiegendes Moment für die nahe Verwandtschaft, resp. die Zusammengehörigkeit des Bors mit dem Aluminium, ist ferner der Isomorphismus zwischen *Datolith*, $2\,CaO.B_2O_3.2\,SiO_2.H_2O$, und *Euklas*, $2\,BeO.Al_2O_3.2\,SiO_2.H_2O$. Er ist schliefslich der Ansicht, dafs die von Ostwald[1]) für die *Borsäure* angegebene Avidität von 0.01 zu hoch gegriffen sei.

Nach Carl Jehn[2]) wird die sonst nicht stattfindende Reaction zwischen *Borsäure* und *Natriumdicarbonat*lösungen durch die Gegenwart *mehratomiger Alkohole* hervorgerufen. Nach Seinen Beobachtungen vermögen nur diejenigen Alkohole, welche sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten, und so viel Hydroxylgruppen enthalten, als Kohlenstoffatome darin vorhanden sind, die Reaction einzuleiten. *Quercit* und *Glycogen* erwiesen sich übrigens indifferent.

H. N. Warren[3]) stellte *amorphes Silicium* dadurch her, dafs Er kleine Stangen von käuflichem Siliciumeisen in Berührung mit dem positiven Pol von zwei Eisenchloridelementen in eine hinreichende Menge von verdünnter Schwefelsäure eintauchte,

---

[1]) Lehrbuch der allgemeinen Chemie Bd. 2, S. 779. — [2]) Arch. Pharm. [3] 26, 495. — [3]) Chem. News 57, 54.

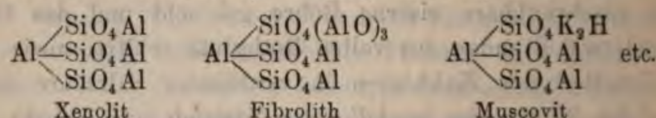
welcher auch ein grofses Platinblech, das mit dem negativen
verbunden war, sich befand. Nach Verlauf von einigen
nden ist das Eisen vollständig gelöst unter Zurücklassung
s Rückstandes von Graphit, Kieselsäure und amorphem
ium. Derselbe wird gesammelt und in einer Röhre im
lensäurestrom ausgeglüht, um das Silicium dichter zu machen,
ihm namentlich seine pyrophorischen Eigenschaften zu neh-
, zugleich auch, um einen Theil des Graphits fortzuschaffen.
selbe wird nun mit metallischem Zink in eine an beiden
en zuschraubbare eiserne Röhre gebracht und das Ganze
rend zwei Stunden zur vollen Rothgluth erhitzt, sowie nach
Erkalten der Zinkbarren in verdünnter Salzsäure gelöst,
auf das *Silicium* im *krystallisirten Zustande* zurückbleibt. Um
hitartiges Silicium zu erhalten, schmilzt man das amorphe
ium mit Aluminium bei Weifsgluth zusammen und entfernt
letztere durch Behandlung mit Säuren. Beide Arten von
ium waren identisch mit den nach den gewöhnlichen Me-
den erhaltenen. Es ist bemerkenswerth, dafs man durch
gnete Mittel diese verschiedenen Modificationen in einander
rführen kann. Während bei intensiver Hitze mit Aluminium
graphitartige Silicium entsteht, bildet sich, wenn man eine
irung von Zinn mit 10 Proc. Aluminium anwendet, das kry-
lisirte Silicium, und bei sehr wenig Aluminium ohne Zinn
eidet es sich amorph ab. Bei Anwendung einer *Legirung*
Aluminium und Silber hat Er häufig das Auftreten von
nen Mengen eines rothen Pulvers beobachtet, welches sich
n Verbrennen in Kieselsäure umwandelte und vielleicht eine
te Modification des Siliciums ist.

Derselbe[1]) hat durch Erhitzen von Siliciumfluorid mit
tallischem Magnesium in einer Verbrennungsröhre, neben
orphem Silicium und Fluormagnesium, eine kleine Menge einer
onderen Art eines *Siliciummagnesiums* erhalten, welches bei
Einwirkung von concentrirten Säuren, besonders Salzsäure,
bstentzündlichen *Siliciumwasserstoff* entwickelt. Dasselbe Gas

[1]) Chem. News 58, 215.

kann auch, ohne dafs es die Eigenschaft der Selbstentzündlichkei besitzt, erhalten werden, wenn man schwächere Säuren, wie Essi säure oder Oxalsäure, anwendet, doch ist es nicht möglich, da selbe frei von Wasserstoff zu erhalten, so dafs man noch nic entscheiden kann, ob hier eine Analogie mit dem Phosph wasserstoff vorliegt.

F. W. Clarke[1]) hat eine ausführliche Mittheilung üb die Constitution der *natürlichen Silicate* gemacht, welche von der *Orthokieselsäure*, SiO_4H_4, ableitet, z. B.:



Xenolit Fibrolith Muscovit

Auf das Weitere kann hier nur verwiesen werden.

E. A. Schneider[2]) benutzte das verschiedene Verhalt der *Silicate* gegen Salzsäure, um ihre Structur zu erkennen. A die triklinen Feldspathe wirkt Salzsäure in verschiedener Wei ein, der reine *Kalkfeldspath* (*Anorthit*) wird gelöst, der rei *Natronfeldspath* (*Albit*) ist darin unlöslich. *Oligoklas*, der n wenig Kalk enthält, wird nur wenig von Salzsäure angegriff *Labradorit*, der viel Kalk enthält, dagegen mehr. Es wäre dab der Mühe werth, festzustellen, ob durch Salzsäure aus den t klinen Feldspathen nur Kalk, oder eine diesem entsprechen Menge Natron gelöst wird. Auch in der Amphibolgruppe ve sprechen ähnliche Untersuchungen vielen Erfolg.

P. Hautefeuille und A. Perrey[3]) haben durch Zusamme schmelzen von 78 Thln. neutralem Kaliumvanadat mit 10 Th Salpeter und Eintragen eines Gemenges von 18 Thln. Kieselsäu und 8 Thln. Eisenoxyd in die geschmolzene und auf etwa 70 erhitzte Masse einen *Feldspath* dargestellt, in welchem die *Tho erde* vollständig durch *Eisenoxyd* ersetzt war; die bernsteingelb Krystalle entsprachen der Formel $Fe_2O_3 . K_2O . 6SiO_2$; sie hören, wie der Orthoklas, dem monoklinen System an und zeig auch das optische Verhalten desselben.

[1]) Chem. News 57, 176, 188; Am. Chem. J. 10, 120. — [2]) Am. Ch J. 10, 405. — [3]) Compt. rend. 107, 1150.

A. Osann[1]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs der *Labrador-*
hyrite der Vogesen veröffentlicht. Aufser sehr ausführlichen
lderungen der mikroskopischen Beschaffenheit der Gesteine
ihrer Bestandtheile enthält die Arbeit noch eine Reihe von
ysen, bezüglich welcher auf das Original, beziehungsweise
en Auszug verwiesen werden mufs.

J. Lemberg[2]) hat ausführliche Untersuchungen über die
ing und Umbildung von *Silicaten* angestellt. Mit Natrium-
t 190 Stunden bei etwa 200 bis 220° behandelt, geht *Kaolin*
ilicate der *Analcimreihe* über, welche durch Behandeln mit
rkaliumlösung in die zugehörigen *Leucite* übergeführt werden.
in der Natur nur ein Analcimsilicat mit dem Verhältnifs
$_3 : SiO_2 = 1 : 4$ vorkommt, erklärt sich daraus, dafs dieses
beständigste ist. Kaolin und Kaliumcarbonat liefert unter
werden von Kohlensäure einen *Kalinephelin*, Natriumcarbonat
gen *Cancrinit*. Diese Versuche sind insofern von weiterem
ogischem Interesse, als sie zeigen, dafs die basischen Kaoline
r geeigneten Verhältnissen Alkalicarbonate unter Freiwerden
Kohlensäure zu zerlegen vermögen, und dafs vielleicht manche
lensäureexhalationen auf derartige Vorgänge zurückzuführen
. In allen Fällen, wo *Perthit*, *Eläolith* und *Cancrinit* zu-
nen auftreten, ist darum eine wässerige Entstehung solcher
eralcombinationen mit grofser Wahrscheinlichkeit anzunehmen.
rador von Helsingförs, 395 Stunden mit 18 procentiger Kalium-
onat- und gesättigter Chlorkaliumlösung behandelt und dann
100 Stunden mit 5 procentiger Natriumcarbonat- und 15 pro-
iger Chlornatriumlösung digerirt, ergab den *Analcim*, dieser
h Einwirkung von Chlorkalium den *Leucit*. Der *finnländische*
esin wurde nach 396 stündiger Behandlung mit 18 procentiger
lösung bis 210° unter geringer Kieselsäureabspaltung voll-
men in Analcim umgewandelt, der mit Chlorkalium im
stor Leucit lieferte. *Oligoklas* von Ytterby wird sehr lang-

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 190 (Ausz.); Abhandlungen zur geologischen Special-
von Els.-Lothr., Strassburg. — [2]) Chem. Centr. 1888, 904, 938, 985
).; Zeitschr. d. geolog. Gesellsch. Berlin, 39, 559 bis 600, Stück 1 bis 12.

sam verändert; *Anorthit* liefert mit Kaliumcarbonatlösung bei 200° das *Silicat* $H_2O.Al_2O_3.2SiO_2$; nach 16 Monaten eine wasserreichere Verbindung. *Skapolith* von Ersby liefert bei successiver Behandlung mit Kaliumcarbonat, Chlornatrium und hierauf Chlorkalium *Leucit*. Direct mit Natriumsulfat behandelter Skapolith gab unter Abspaltung von Calciumsulfat ein Silikat, das durch Chlorkalium in den entsprechenden Leucit übergeführt wurde. Durch langes und wiederholtes Behandeln des Skapoliths mit Sodalösung entsteht *Cancrinit*. Der Skapolith von Lawrence geht durch Sodalösung in *Analcim* über. Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dafs Skapolithe und Feldspathe, mit denselben Lösungen behandelt, Zeolithe geben, demgemäfs in ihrer chemischen Structur sich nahe stehen. In ähnlicher Weise werden auch andere Silikate, wie der *Prehnit* von Dumbarton, der *Skolezit* von Island, *Natrolith*, *Spodumen* und der analoge *Jadeït* in Analcim oder Leucite übergeführt. Werden *Andesin*, *Labrador*, Spodumen, Jadeït, Analcim, Natrolith, nachdem sie zu Glas geschmolzen, mit kohlensaurer Kalilösung bei 100° behandelt, so entstehen Kalisilikate mit einem Wassergehalt von etwa 16 Proc., welche durch Kochsalzlösung bei 100° in Natronverbindungen mit etwa 20 Proc., sodann durch Wasser oder alkalische Natriumsalzlösungen in Analcim übergeführt werden. Kaolin mit Schwefelkaliumlösung unter einer Paraffindecke behandelt, ergab ein 16 Proc. Wasser enthaltendes Silikat, das sich nicht in Analcim überführen liefs. Zu Glas geschmolzene Silikate werden rascher als sonst von Säuren zersetzt, setzen sich schneller mit Salzlösungen um und hydratisiren sich oft sehr leicht. Er nimmt an, dafs in den Gliedern der Sodalithgruppe und der Skapolithe Chlornatrium, Natriumsulfat, Natriumcarbonat das Krystallwasser vertreten und daher auch beim Glühen eine Dissociation erleiden, wobei das flüchtige Salz ausgetrieben wird. Auf das zahlreiche Analysenmaterial mufs verwiesen werden.

C. Dölter[1]) berichtete über *Glimmerbildung* durch Zu-

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1419 (Ausz.); Tschermak's mineralog. und petrographische Mittheilungen. Graz.

sammenschmelzen verschiedener Silikate mit Fluormetallen und über einige weitere *Silicatanalysen*. Die Resultate sind folgende. Durch Umschmelzen von *Thonerdehornblende* oder *Thonerdeaugit* in Fluornatrium oder Fluormagnesium erhält man *Magnesiaglimmer*; dagegen geben die betreffenden thonerdefreien Glieder unter denselben Bedingungen *Augit* und *Olivin*, falls *mehr* Fluormagnesium zugesetzt wurde; aus eisenärmeren Thonerdeaugiten entstehen phlogopitähnliche Glimmer, aus *Glaukophan* ein grünlicher Glimmer. Durch Zusammenschmelzen des Silikats $K_2Al_2Si_2O_8$ mit Fluorkalium oder -natrium in Kieselfluorkalium erhält man, neben nicht näher untersuchten anderen Silikaten, dem *Muscovit* ähnliche Producte, dasselbe Resultat auch durch Zusammenschmelzen des Silicats $Al_2Si_2O_7$ mit Fluorkalium und Kieselfluorkalium. Das Zusammenschmelzen des Körpers $K_2Al_2Si_2O_8$ (?) mit Olivin, Mg_2SiO_4, in Fluorkalium und Fluormagnesium ergiebt *phlogopit*ähnliche Glimmer. Ersetzt man das Magnesiumsilikat theilweise durch Eisensilikat, so erhält man *meroxen*ähnlichen, braunen Glimmer. Durch Zusammenschmelzen des Kalithonerdesilikats mit Eisensilikat und Fluornatrium entsteht ein schwarzbrauner Glimmer, mit Lithiumsilikat und Fluorkalium oder Fluornatrium, aufser einem noch nicht untersuchten tetragonalen Silikat, auch Glimmerblättchen mit grofsem Axenwinkel. Alle diese so gebildeten Glimmer werden, wenn man die Schmelztemperatur bis zur Weifsgluth steigert, ganz oder theilweise wieder zerstört und ergeben je nach der Zusammensetzung der Schmelzgemische Olivin, Augit oder Skapolith, zum Theil auch nephelinartige Mineralien. Am leichtesten gelingt die Bildung von Magnesiaeisenglimmer, am schwersten die von lithionhaltigen Glimmern, auch reiner Kaliglimmer wird in der Schmelze anscheinend leicht wieder zerstört. *Pennin* mit Fluorkalium geschmolzen, giebt ein phlogopitähnliches Product, magnesiahaltiger Granat einen eisenarmen, meroxenähnlichen Glimmer. *Andalusit* mit Kieselfluorkalium und Aluminiumfluorid im Verhältnifs $1 : {}^3/_4 : {}^1/_4$ kurze Zeit etwas über Schmelztemperatur erhitzt und dann acht Stunden bei beginnender Rothgluth gehalten, liefert eine vollkommen krystallinische, fast ausschliefslich aus Glimmer

bestehende Schmelze. Derselbe, durch Eisenbeimengung schwach grünlich gefärbt, erinnert an den *Margarit* von Sterzing, besitzt tafelförmigen Habitus mit deutlich hexagonalen Umrissen der bis 1 mm im Durchmesser haltenden Blättchen. Er ist optisch zweiaxig mit etwa 25° Axenwinkel, negativ doppelbrechend, H = 3, D = 2,950, und zeigt metallartigen Perlmutterglanz auf den höchst vollkommenen Spaltflächen. Einen, vielleicht dem *Zinnwaldit* entsprechenden Lithionglimmer erhielt Er durch Zusammenschmelzen von 4 Thln. *Andalusit* mit 2 Thln. Aluminiumfluorid, 3 Thln. Kieselfluorkalium und 1 Thl. Lithiumcarbonat. H = 2,5, D = 2,79. *Vesuvian* zerfällt beim Schmelzen hauptsächlich in ein skapolithähnliches Silicat, selten bildet sich Glimmer. Den *Wollastonit* erhält man durch Zusammenschmelzen von Calciumsilicat, $CaSiO_3$, mit Fluorcalcium und Fluornatrium.

M. Schuster und v. Foullon[1]) haben zur Festsetzung der chemischen Zusammensetzung des bekannten grünlichen Plagioklases, *Andesin* von Bodenmais, optische und chemische Untersuchungen an einem Material ausgeführt, das mittelst der Kaliumquecksilberjodidlösung isolirt und genau dem spec. Gewicht 2,666 entsprach. Die Auslöschungsschiefe auf *P* gegen Spaltlinien von *M* betrug im Mittel —1,42°; auf *M* zu *P* —4,30 bis 5,15°. Diese Werthe weisen auf ein zwischen 3 Albit : 1 Anorthit und 3 Albit : 2 Anorthit liegendes Mischungsverhältnifs der Albit-Anorthitreihe hin, was durch die Analyse auch bestätigt wurde:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	S
	59,22	25,88	0,96	7,08	0,28	0,54	6,79	0,03
Alb_7An_4 =	59,29	25,89	—	7,31	—	—	7,51	—

F. Rudolph[2]) hat einen Beitrag zur Petrographie der Anden von Peru und Bolivia geliefert. Bezüglich der einzelnen Gesteinsanalysen sei auf den Auszug oder das Original hingewiesen.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 263 (Ausz.); JB. der k. k. geolog. Reichsanstalt, Wien. — [2]) Chem. Centr. 1888, 263 (Ausz.); Tschermak's mineral. u. petrogr. Mittheil. 9, 270.

. Sauer[1]) hat unter einer Anzahl von E. Riebeck auf
a gesammelter Gesteine auch einen *Hornblendegranit* näher
ucht. Die Hornblende besitzt jene dem *Arfvedsonit* ehedem
hriebene Zusammensetzung und bildet das Analogon zu
legirin der Augitreihe. Da nun aber der Arfvedsonit sich
ie gewöhnliche thonerdehaltige Hornblende mit niedrigerem
säure- und bei weitem höherem Eisenoxydulgehalt heraus-
t hat, so mufste die Socotraner Hornblende, um Ver-
lungen zu verhüten, einen neuen Namen, *Riebeckit*, er-
. Aus der procentischen Zusammensetzung resultirt die
l $5\,FeSiO_3 . 4\,Na_2SiO_3 . 5\,Fe_2Si_3O_9$. Die überaus starke
terung dieses Granits gestattete gewisse Umwandlungs-
inungen, wie die Neubildung von Granit in den graniti-
Orthoklasen, eingehender zu verfolgen.

. v. Camerlander[2]) hat den am 5. und 6. Februar 1888
lesien, Mähren und Ungarn niedergefallenen *atmosphärischen*
näher untersucht. Der von drei verschiedenen Punkten
melte Staub erwies sich als gleich zusammengesetzt; er ent-
keine Carbonate. Die Analyse ergab:

$_2$	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverl.	Summe
8	10,47	1,64	1,20	0,31	1,99	1,19	4,55	99,72
6	7,36	2,39	1,71	0,70	2,24	2,23	6,30	101,60

: mit der eines typischen *Löfs*, z. B. von Meissen, überein-
t. Mineralogisch ist dieser Staub vorwiegend zusammen-
t aus Fetzen von Quarz und Thonsubstanz, dazu kommen
seltene Silikate: Hornblende, Epidot, Turmalin, spärlicher
und Zirkon, etwas Orthoklas und Plagioklas, selten ein
cher Glimmer, dazu noch Eisenglanz und Magnetit, vielleicht
noch Granat und Apatit. Gediegen Eisen war nicht, Kobalt
lickel in geringsten Spuren vorhanden. Bezüglich der Ab-
ung des Staubes kann Skandinavien oder wahrscheinlicher
nmittelbar nördlich vorliegende Diluvialgebiet angenommen
n.

Chem. Centr. 1888, 1128 (Ausz.); Zeitschr. der deutsch. geolog.
sch., Berlin 40, 138. — [2]) Chem. Centr. 1888, 1219 (Ausz.); Jahrb. der
eol. Reichsanstalt, Wien 38, 280.

G. Paijkull und W. C. Brögger[1]) haben Ihre[2]) krystallographischen Bestimmungen des *Kaliumgermaniumfluorids* ausführlicher mitgetheilt.

Gerhard Krüfs[3]) hat in dem Säuregemisch von *Euxeniten* *Germaniumoxyd* aufgefunden. Zunächst wurden diese Säuren wiederholt mit Salzsäure bis zum Verschwinden der Eisenreaction ausgekocht, hierauf gewaschen und mit mehreren Litern frisch bereitetem Schwefelammonium bei 100° acht Tage in verschlossenen Gefäfsen digerirt. Eine quantitative Untersuchung des Auszuges zeigte, dafs derselbe kein Arsen, Antimon, Zinn, Molybdän, Wolfram etc. enthielt; trotzdem hinterliefs eine Probe nach dem Eindampfen und Glühen einen feuerfesten, weifsen Rückstand, der in Schwefelammonium löslich war. Der Schwefelammoniumauszug wurde deshalb zusammen mit den Waschwässern nach Winkler's Vorschrift[4]) auf Germanium verarbeitet. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die schwefelsaure Lösung liefs sich ein stark mit Schwefel verunreinigter Niederschlag von weifsem Germaniumsulfid erhalten, aus welchem im Kohlensäurestrom der Schwefel herausdestillirt werden konnte, worauf ein kleiner Theil des Sulfids zunächst im Wasserstoffstrome bei gelinder Wärme reducirt wurde. Schwefelwasserstoff entwich und es setzten sich dicht hinter der erhitzten Stelle dünne Täfelchen, sowie ein gefiederter Krystallbeschlag von *Germaniumsulfür* ab, welcher im auffallenden Lichte Metallglanz zeigte, im durchfallenden Lichte jedoch lebhaft roth erschien. Ein anderer Theil wurde stärker im Wasserstrom erhitzt, wobei eine krystallinische Masse von Germanium entstand, die sämmtliche diesem Metall zukommende Eigenschaften besafs. Eine kleine Quantität des letzteren wurde mit der achtfachen Menge trockenen Quecksilberchlorids vorsichtig erwärmt und auf diese Weise einige Tropfen des bei 86° siedenden Germaniumchlorids erhalten, das beim Eingiefsen in Wasser wieder reines Oxyd ausschied. Der Gehalt des Euxenits an Germanium beträgt nur ungefähr $^1/_{10}$ Proc.

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 15, 95 (Ausz.); Oefers. Sv. Vet. Akad. Förh. 1887, 302. — [2]) JB. f. 1887, 467. — [3]) Ber. 1888, 131. — [4]) JB. f. 1886, 374; f. 1887, 40[illegible]

Es geht jedoch aus diesem Vorkommen die interessante Thatsache hervor, daſs das Germanium thatsächlich im Stande ist, Titan zu vertreten und es daher möglich ist, das Germanium auch in anderen Titanmineralien nachzuweisen.

Metalle.

H. N. Morse und W. M. Burton[1]) empfahlen zur Beseitigung des jodsauren Kalis im *Jodkalium* die Lösung desselben mit Zinkamalgam zu kochen, wodurch das Jodat vollständig zu Jodid reducirt wird. Das zu diesem Zwecke wirksamste *Zinkamalgam* erhält man durch Schütteln von Zinkstaub mit Quecksilber bei Gegenwart von Weinsäure und Waschen mit Wasser.

L. Hugounenq und J. Morel[2]) haben beim Verdunsten einer Sodalösung, welche Kaliumcarbonat und einen groſsen Ueberschuſs von Jodkalium, gemischt mit Natriumphosphat und Chlornatrium enthielt, ein *Natrium-Kaliumcarbonat*, $Na_3K(CO_3)_2 . 12 H_2O$, in groſsen, mehrere Gramm schweren, völlig durchsichtigen Prismen erhalten. Die Krystalle verwittern leicht an der Luft, schmelzen gegen 40° und lösen sich in ihrem gleichen Gewicht Wasser; sie gehören dem monosymmetrischen System an, $a : b : c = 0{,}7104 : 1 : 0{,}7800$; $\beta = 75^{0}\,35'$. Die Verbindung läſst sich am wahrscheinlichsten als eine Mischung isomorpher Salze betrachten. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man Krystalle, die in ihrer Zusammensetzung wesentlich differiren. Die obige Verbindung ist wahrscheinlich $K_2CO_3 . 6 H_2O + 3 (Na_2CO_3 . 6 H_2O)$, während die von Marguerite[3]) und Marignac[4]) beschriebenen Salze den Verbindungen $K_2CO_3 . 6 H_2O + 2 (Na_2CO_3 . 6 H_2O)$ und $K_2CO_3 . 6 H_2O + Na_2CO_3 . 6 H_2O$, entsprechen.

---

[1]) Am. Chem. J. 10, 321. — [2]) Compt. rend. 106, 1158; Bull. soc. chim. 49, 740. — [3]) JB. f. 1857, 138; Ann. Chem. 56, 220. — [4]) Vgl. ding, JB. f. 1864, 182; Stolba, JB. f. 1865, 166; f. 1866, 156.

W. E. Hidden und J. B. Mackintosh[1]) beschrieben ein *Natriumsulfatchlorid*, *Sulfohalit*, das in den mächtigen Ablagerungen des Borax Lake in San Bernardino County, Californien, aufgefunden wurde. Es krystallisirt in schönen, mit schwach grünlichgelber Farbe durchsichtigen, rhombischen Dodekaëdern, vom spec. Gewicht 2,489 und der Härte circa 3,5; es ist wenig löslich in Wasser und unveränderlich an trockener Luft. Zusammensetzung $3\,Na_2SO_4 . 2\,NaCl$.

F. A. Flückiger[2]) machte im Anschlufs an Seine[3]) früheren Mittheilungen noch einige Angaben über *Lithiumcarbonat*. Concentrirt man eine Lithiumcarbonatlösung durch freiwilliges Verdunsten, so kann man in 45,57 Thln. Wasser höchtens 1 Thl. Lithiumcarbonat gelöst erhalten. Wird die siedende Lösung rasch von dem Ueberschufs des Carbonats abfiltrirt und auf 15° abgekühlt, so zeigt die Lösung ein spec. Gewicht von 1,0074 und enthält 1 Thl. Salz in 139 Thln. Wasser. Das Lithiumcarbonat erhält man am besten krystallisirt, wenn man seine bei 0° gesättigte Lösung langsam zum Sieden erhitzt; doch sind auch die so gewonnenen Krystalle immer noch zu klein, um einer Messung zugänglich zu sein.

A. Lagorio[4]) hat das *überchlorsaure Lithium*, $LiClO_4 . 3\,H_2O$, krystallographisch untersucht. Das Salz wurde durch Auflösen von Lithiumcarbonat in Ueberchlorsäure gewonnen, zur Entfernung des Eisens mit etwas Kaliumcarbonat behandelt, filtrirt, mit überschüssiger, reiner Ueberchlorsäure gemengt und zur Trockne verdampft, sowie hierauf mittelst absoluten Alkohols von dem überschlorsauren Kalium, das darin unlöslich ist, geschieden. Bei rascher Krystallisation scheidet es sich in Form spröder Nadeln ab, bei langsamer Krystallisation bilden sich kurze, dicke Prismen. Von den 3 Mol. Wasser werden bei 100° zwei abgegeben. Das dritte Molekül geht erst bei 140 bis 150° fort. Die Krystalle gehören dem hexagonalen System an; die nadelförmigen Gebilde sind vielfach parallel verwachsen, die dickeren Prismen meistens

---

1) Sill. Am. J. [3] **36**, 463. — 2) Arch. Pharm. [3] **26**, 543. — 3) JB. f. 1887, 469. — 4) Zeitschr. Kryst. **15**, 80.

rundum gut ausgebildet. Combinationen, $(10\bar{1}1)$ R, $(01\bar{1}1)$ —R, $(10\bar{1}0)$ ∞ R, $(11\bar{2}0)$ ∞ P_2 und $(22\bar{4}3)$ $^4/_3 P_2$ (selten und sehr klein); Axenverhältnifs, $a : c = 1 : 0{,}7039$. Die Krystalle nähern sich in den Dimensionen denjenigen des überchlorsauren Baryums.

W. Dittmar[1]) hat das Verhalten der *Hydroxyde* und *Carbonate* des *Baryums* und der *Alkalimetalle* näher untersucht. Erhitzt man *Lithiumcarbonat* in einem gut schliefsenden Platintiegel im Wasserstoffstrome längere Zeit bei hoher Temperatur, so verliert es nach und nach alle Kohlensäure und verwandelt sich in reines *Lithion*. Dasselbe verbindet sich nur träge unter geringer Erhöhung der Temperatur mit Wasser. Das *Lithionhydrat*, das sich übrigens rascher und besser nach der alten Methode durch Zersetzen von Lithiumsulfat mit Barythydrat erhalten läfst, bildet grofse, farblose Krystalle von der Zusammensetzung $LiOH.H_2O$. Die Löslichkeit in Wasser ergiebt sich aus der Interpolationsformel: $y = 6{,}6750 - 0{,}00346\,t + 0{,}0003\,t^2$, worin y den Procentgehalt von Li_2O in der bei t^0 gesättigten Lösung ausdrückt. Es ergiebt sich daraus, dafs das Lithion in seiner Löslichkeit näher dem Baryt als dem Kali oder Natron steht. Das Lithionhydrat verliert sein Krystallwasser schon bei 100^0, bei Rothgluth geht auch das Hydratwasser fort und es hinterbleibt, wenn das Erhitzen im Wasserstoffstrome ausgeführt wurde, wasserfreies Lithiumoxyd. Das gleiche Verhalten zeigt auch das *Barythydrat*, das sich bei Rothgluth im Wasserstoffstrome im Laufe von vier Stunden in reines *Baryumoxyd* überführen läfst. Das *Baryumcarbonat* verliert beim Erhitzen im Wasserstoff vor dem Gebläse fast alle Kohlensäure und verwandelt sich in reinen Baryt; beim Erhitzen im Stickstoffstrome findet dagegen kein Gewichtsverlust und somit auch keine Dissociation statt. Wendet man Soda an, so erhält man beim Glühen im Wasserstoff ein Gemenge von *Carbonat* und *Hydrat*, in welchem das letztere von 11,9 bis 20,035 Proc. wechselt. *Kaliumcarbonat* gab ein Product, in welchem 8,3 Proc. KOH nachzuweisen war. Beim *Rubidiumcarbonat* machte die Flüchtigkeit desselben einige

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 7, 730.

Schwierigkeiten. Beim Erhitzen über der Bunsen'schen Flamme im Wasserstoffstrom entstand ein Gemenge, das sich nahezu durch die Formel $Rb_2CO_3 + 0{,}1455\,RbOH$ ausdrücken liefs. Bei allen diesen Carbonaten trat beim Erhitzen im Stickstoffstrom keine Zersetzung ein.

O. Mügge[1]) bestätigte die von Wyrouboff[2]) erkannte monokline Krystallform des *Chlorbaryums*. Die früher als $\infty P \breve{\infty}$ gedeutete, stets vorherrschende Fläche ist die Symmetrieebene; doch ist Annäherung an tetragonale Symmetrie vorhanden, was sich durch die annähernde Gleichheit der Axen $\grave{a}$ und $\acute{c}$ ausdrückt; es wird nämlich $\grave{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}61775 : 1 : 0{,}65491$. Die beobachteten Flächen sind: $\infty P \grave{\infty}$, $P\infty$, $-P\infty$, ∞P, $\infty P \acute{2}$, $P\grave{\infty}$, $2P\grave{\infty}$, P, die sich zu anscheinend tetragonalen Tafeln combiniren. Die besten Krystalle erhält man durch langsames Verdunsten der mit Salzsäure angesäuerten Lösung, aber auch durch langsames Abkühlen der heifs gesättigten, neutralen Lösung lassen sich 1 bis 2 mm dicke und bis 10 mm lange Krystalle erhalten. Fast alle Krystalle sind verzwillingt, theils nach 0P, theils nach $\infty P \bar{\infty}$. Die Blättchen der Handelswaare bauen sich meist aus zahllosen, sowohl nach 0P, als auch nach $\infty P \bar{\infty}$ verzwillingten Lamellen auf. Die Zwillingsbildung des Chlorbaryums ist dadurch von besonderem Interesse, als sie aufserordentlich leicht durch Druck beziehungsweise Erhitzung hervorgerufen werden kann, und sich die dabei vollziehenden Umlagerungen bequem goniometrisch verfolgen lassen. Die von Lehmann[3]) beschriebenen Mischkrystalle mit Chlorstrontium oder mit Chlorcalcium konnten von Ihm nicht erhalten werden, und ebenso wenig liefs sich nach Zusatz von Verdickungsmitteln, wie Gummi etc., ein besonderer Einflufs auf die Zwillingsbildung beobachten, wie seiner Zeit O. Lehmann vermuthete.

E. Rattenbury Hodges[4]) hat nachgewiesen, dafs beim Einleiten von schwefliger Säure in Chlorbaryum ein auch in

---

[1]) Jahrb. d. Mineral. 1888, 131; Chem. Centr. 1888, 886; Zeitschr. Kryst. 14, 281 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1886, 392. — [3]) JB. f. 1883, 5. — [4]) Chem. News 58, 128.

Salzsäure unlöslicher Niederschlag entsteht, woraus Er schliefst, dafs die gewöhnliche Angabe der Lehrbücher, dafs *Baryumsulfit* in Salzsäure leicht löslich sei, nicht richtig ist. — G. Stillingfleet Johnson[1]) hat diese Versuche wiederholt; Dieser kam jedoch zu einem ganz anderen Resultat. Nach Ihm mufs die Chlorbaryumlösung längere Zeit ausgekocht werden, damit aller Sauerstoff ausgetrieben wird, wenn man beim Einleiten von Schwefeldioxyd keinen Niederschlag erhalten will. Der von Hodges beobachtete Niederschlag bestand aus Baryumsulfat, der reine *schwefligsaure Baryt* ist in Säuren leicht löslich.

J. R. Hill[2]) hat die *Löslichkeit des Strontiumnitrats in Alkohol* bestimmt. 1 Thl. wasserfreies Nitrat bedarf danach 4189 Thle. absoluten Alkohol und 199,87 Thle. gewöhnlichen rectificirten Spiritus zur Lösung bei 15°.

T. H. Norton und E. Twitchell[3]) haben nach der Methode von Caron[4]) eine *Zinkcalciumlegirung* darzustellen versucht. Die durch Zusammenschmelzen von geschmolzenem Chlorcalcium, Zink und Natrium erhaltenen Legirungen enthielten im günstigsten Falle 6 bis 7 Proc. Calcium, und es war unmöglich, eine an Calcium reichere Legirung zu erhalten. Diese kleine Menge Calcium reicht jedoch hin, um den Schmelzpunkt des Zinks auf 640° zu erhöhen.

S. Glinka[5]) hat im Innern von Stücken hydraulischen Cements kleine sechsseitige Täfelchen, welche sich als Drillinge erwiesen, sowie einfache rectangulär tafelförmige, wahrscheinlich rhombische Krystalle der Combination (010) (100) (011) (101); (101) : (100) = 56° beobachtet. Die Krystalle enthalten aufser Spuren von Eisenoxyd nur Kalk und entsprechen der Formel $Ca(OH)_2$; sie bestehen aus krystallisirtem *Calciumhydroxyd*.

A. Goldammer[6]) hat die Löslichkeit des *Gypses* bestimmt. Entgegen früheren Angaben läfst sich eine Gypslösung von constanter Stärke schnell herstellen, wenn man 5 g Gypspulver mit

---

[1]) Chem. News 58, 155. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 420. — [3]) Chem. News 57, 143. — [4]) JB. f. 1860, 119. — [5]) Zeitschr. Kryst. 14, 609 (Ausz.); Bull. d. l. soc. franç. d. Min. (1887) 10, 63. — [6]) Chem. Centr. 1888, 708, 809 (Ausz.); Pharm. Centralhalle 29, 193, 215.

250 ccm destillirtem Wasser mehrmals kräftig schüttelt und nach fünf Minuten, während die Mischung auf gleicher Temperatur erhalten wurde, durch ein trockenes Filter gieſst. Auf diese Weise wurden die folgenden Bestimmungen ausgeführt. 1 Thl. wasserfreies Calciumsulfat wird gelöst von Thln. Wasser bei:

Temperatur	Gyps, gefällt	Gyps, gefällt, Handelswaare	Gepulvertes Marienglas
0°	561,5	558	557,5
15	497,5	497,5	493
30	475	475	470
45	473,5	474,5	470,5
60	484	486,5	482
75	507,5	508	503
90	533,5	530	534
100	556	557	554,5

Nach G. A. Raupenstrauch[1]) ist die Methode zur Bestimmung der *Löslichkeit des Gypses*, wie sie Goldammer (oben) anwendete, für praktische Zwecke ausreichend, für die Entscheidung der Frage der thatsächlichen Löslichkeitsverhältnisse genügt sie dagegen nicht. Er weist auf die zahlreichen Angaben über die Löslichkeit des Gypses in der Literatur[2]), sowie auf die schon von Erlenmeyer[3]) und Marignac[4]) besprochene gröſsere Löslichkeit des gebrannten Gypses hin, welche nach Geuther[5]) in der Bildung eines löslicheren Salzes der Monoschwefelsäure ihren Grund hat, das beim Stehen mit Wasser sich wieder in das Salz der Dischwefelsäure verwandelt und dadurch die Löslichkeit des gewöhnlichen Gypses zeigt. — A. Goldammer[6]) bemerkt dazu, daſs es namentlich der noch nicht todtgebrannte Gyps ist, welchem die Eigenschaft zukommt, übersättigte Lösungen zu bilden, und daſs daher die Annahme von der gröſseren Löslichkeit des todtgebrannten Gypses als Calciummonosulfat nicht zutrifft.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 821 (Ausz.); Pharm. Centralhalle 29, 229; vgl. JB. f. 1885, 99. — [2]) Marignac, JB. f. 1873, 44; Dröze, JB. f. 1877, 74; vgl. auch Gmelin, Handb. d. Chem., Bd. 2, Abth. 1, 387 u. ff. — [3]) JB. f. 1873, 254. — [4]) JB. f. 1873, 44. — [5]) JB. f. 1883, 1239. — [6]) Chem. Centr. 1888, 1199 (Ausz.); Pharm. Centralhalle 29, 375.

E. Becquerel[1]) hat Seine[2]) Beobachtungen über die Bereitung von *phoshorescirenden Sulfiden des Calciums und Strontiums* fortgesetzt. Calcinirt man möglichst reinen kohlensauren Kalk mit Schwefel, so erhält man ein Calciumsulfid, das, obgleich im Phosphoroskop schwach leuchtend, doch keine dauernde Phosphorescenz besitzt, wenn man es dem Lichte aussetzt und dann in ein dunkles Zimmer bringt. Setzt man jedoch dem kohlensauren Kalke Spuren von Soda oder einem anderen *Natriumsalz* hinzu, so leuchtet das damit dargestellte Calciumsulfid mit lebhaftem, andauerndem, grünem Lichte. Setzt man andererseits etwas von einer *Mangan*- oder *Wismuth*verbindung zu dem reinen, kohlensauren Kalke, so zeigen die nach der Calcination mit Schwefel erhaltenen Sulfüre nur schwache Phosphorescenz, hat man jedoch vorher $^1/_2$ bis 1 Proc. Soda hinzugefügt, so geben sie mit glänzendem, gelbem oder blauem Lichte phosphorescirende Substanzen. *Lithion* wirkt auf den kohlensauren Kalk wie Natron, und man kann, durch Zusatz einiger Procente Lithiumcarbonat, auch ohne Zusatz von Soda zu schön grün phosphorescirenden Substanzen gelangen. Kali übt nur eine geringe Wirkung aus, und wenn sie stattfindet, so kann dieselbe zum Theil auf den Natrongehalt zurückgeführt werden. Es geht daraus hervor, daſs die Anwesenheit von Natron oder eines Alkalisalzes nothwendig ist, um eine lebhafte Phosphorescenz hervorzubringen und es erklärt sich auch aus dieser Thatsache, warum Austernschalen sich zur Herstellung solcher phosphorescirenden Mischungen besonders eignen. Bei der Calcination der Austernschalen oder anderer Muscheln erhält man manchmal eine feuerroth phosphorescirende Masse, die man mit Mischungen von reinem Kalk niemals erhält. Setzt man jedoch dem kohlensauren Kalke eine sehr geringe Menge, $^1/_{10}$ Proc., oder wenn sich Spuren von Natriumcarbonat vorfinden, $^1/_{20}$ Proc. *Rubidiumcarbonat* hinzu, und calcinirt ihn [...]nde mit Schwefel, so erhält man eine Masse, welche zum [...]l mit dieser rothen Farbe leuchtet, während andere Partien, [...]lche in Berührung mit dem Tiegel sich befanden, ein grünes

[1]) Compt. rend. **107**, 892. — [2]) JB. f. 1876, 395; 1877, 353.

Licht ausstrahlen. Das *Strontiumsulfür* verhält sich ganz ähnlich. Aus reinem Strontiumcarbonat dargestellt, leuchtet es schwach bläulichgrün; wird es jedoch aus einem mittelst Sodalösung gefällten Strontiumcarbonat gewonnen, oder setzt man etwas Natriumcarbonat oder Lithiumcarbonat hinzu, so zeigt es eine intensive grüne Phosphorescenz. Das mit Lithiumcarbonat dargestellte Präparat besitzt eine schwach gelbliche Farbe. Unter den Substanzen, welche die Phosphorescenz des Schwefelstrontiums beeinflussen, gehört auch noch das *Schwefelantimon*; dagegen liefs sich mit Rubidiumcarbonat keine besondere Wirkung constatiren. Das mit Hülfe von kaustischem Strontian und Schwefel gewonnene Sulfür giebt die schon von Ihm beschriebene schön violettblau phosphorescirende Substanz.

H. N. Warren [1]) hat die *Einwirkung des Ammoniaks auf Magnesium* näher untersucht. Wird Magnesium noch unterhalb der Rothgluth in einem Strome von trockenem Ammoniakgas erhitzt, so erleidet es scheinbar keine Veränderung. Bei näherer Untersuchung zeigt sich jedoch, dafs es nicht mehr unterhalb der Rothgluth schmilzt und beim Anzünden unter heftigen Decrepitationen verbrennt. Steigert man die Hitze während des Durchleitens bis zur Rothgluth, so verwandelt es sich nach und nach in ein orangegelbes Pulver, das bei allen Temperaturen unveränderlich ist und auf Zusatz von Natronlauge zu einer angesäuerten Lösung Ammoniak entwickelt. Er läfst es noch dahingestellt, ob hier eine allotropische Modification oder ein *Nitrid des Magnesiums* [2]) vorliegt. Wie es scheint, wird durch Spuren von Wasserdampf die Bildung dieses Körpers begünstigt.

Nach W. Hempel [3]) läfst sich *wasserfreies Chlormagnesium* darstellen, wenn man das krystallisirte wasserhaltige Salz in einem Salzsäurestrome erhitzt. Zur Darstellung im Kleinen kann man sich eines gewöhnlichen Rose'schen Tiegels bedienen; im Grofsen würde die Darstellung mit geringen Unkosten möglich sein, wenn man zwischen den Sulfatofen und den Condensations-

---

[1]) Chem. News 58, 297. — [2]) Vgl. Mallet, JB. f. 1878, 241. — [3]) Ber. 1888, 897.

einrichtungen für die Salzsäure einen passenden Abdampfofen für Magnesiumchlorid einschaltete.

P. Hautefeuille und A. Perrey[1]) haben eine Mittheilung über die mineralisirende Wirkung der *Schwefelalkalien* und über die Darstellung des *Cymophans* gemacht. Schon Gaudin[2]) hatte den Korund erhalten, als Er eine Mischung von Alaun und Kohle im Schmiedefeuer erhitzte. Sie haben diese Versuche in verschiedener Weise variirt. Die mineralisirende Wirkung der Schwefelalkalimetalle äufsert sich auf die *Thonerde* schon bei einer Temperatur, welche die beginnende Rothgluth nicht übersteigt, bei welcher somit das Lösungsmittel noch keine merkbare Dampftension besitzt. Mefsbare Krystalle von *Korund* werden jedoch erst bei hoher Temperatur erhalten. Das Gewicht der erhaltenen Krystalle ist immer geringer als das der angewandten Thonerde, indem sich schwefel- und alkalihaltige Verbindungen bilden, welche sich verflüchtigen, oder in die Kohletiegel, die allein verwendbar sind, einsickern oder sich auflösen, wenn man die Krystalle von ihrer Schmelzmasse zu trennen versucht. Ein Zusatz von Alkalicarbonat hemmt die krystallisirende Wirkung und die Menge der in lösliche Verbindungen übergehenden Thonerde vergröfsert sich. Wie die Thonerde löst sich auch die *Beryllerde* in alkalischen Sulfüren bei einer Temperatur, welche die Rothgluth nicht überschreitet; man kann zwar auch nicht alle Beryllerde im krystallisirten Zustande erhalten, aber der Verlust ist weniger beträchtlich als bei der Thonerde, auch verzögert der Zusatz von Alkalicarbonat nicht merkbar die krystallisirende Wirkung des Sulfürs. Die *Beryllerdekrystalle* sind farblos, durchsichtig; ihre Form ist gewöhnlich die eines hexagonalen Prismas, modificirt durch Flächen an den Kanten von einer seiner Grundflächen herrührend. Unter dem Einflufs einer höheren, der Entwickelung von hemiëdrischen Flächen günstigen Temperatur, besitzen die in Natriumsulfür entstehenden Krystalle als vorherrschende Form den Rumpf einer spitzen Pyramide; diejenigen, welche in Schwefelkalium entstehen, haben die Form eines sechs-

[1]) Compt. rend. **106**, 487. — [2]) JB. f. 1857, 154.

seitigen Prismas mit aufgesetzten Pyramidenflächen, welche parallel der Basis gestreift sind. Findet die Krystallisation in einer Mischung des Sulfürs und Alkalicarbonats statt, so erhält man ein Haufwerk von Tafeln oder treppenförmig an einander gereihter Prismen. Eine Mischung von *Thonerde und Beryllerde*, mit einem Alkalisulfid erhitzt, giebt eine krystallisirte Verbindung von der chemischen Zusammensetzung und den krystallographischen Eigenschaften des *Cymophans*. Es sind orthorhombische Blättchen, farblos, durchscheinend oder schwach opalisirend, von lebhaftem Diamantglanz und schönen Perlmutterreflexen. Die bei der Schmelztemperatur des Stahles erhaltenen diamantglänzenden Blättchen zeigen zarte, rechtwinkelige, gitterförmige Streifung; die bei der Schmelztemperatur des Kupfers gewonnenen perlmutterglänzenden Blättchen zeigen deutliche Streifen, welche der kleinen Diagonale des Grundprismas parallel laufen. Zur Darstellung des *Cymophans* erhitzt man zweckmäfsig 40 Thle. Beryllerde mit 650 Thln. Kaliumsulfat und 150 Thln. Kohle vier Stunden lang auf Kupferschmelztemperatur. Die sich leicht ablösende Schmelze wird mit angesäuertem Wasser zertheilt, gewaschen, die überschüssige Beryllerde durch Digestion mit Schwefelsäure und die Kohle durch Glühen entfernt; man erhält 80 Thle. Cymophan frei von Korund. Den letzteren erhält man immer, wenn man eine Mischung von Beryllerde mit überschüssiger Thonerde in Berührung mit Alkalisulfiden erhitzt. Je geringer die Menge der Beryllerde, um so seltener sind die unter den Korundkrystallen vorhandenen Cymophankrystalle; sehr geringe Mengen an letzteren lassen sich noch leicht mit Hülfe des polarisirten Lichtes auffinden. Ist Beryllerde im Ueberschufs, so erhält man Cymophan und krystallisirte Beryllerde; ein Zusatz von Carbonat vermindert die Bildung des Cymophans und vermehrt die der Beryllerde. Erhitzt man z. B. ein Gemenge von 100 Thln. unreiner Beryllerde mit 135 Thln. Thonerde, 375 Thln. Kaliumsulfat, 95 Thln. Zuckerkohle und 470 Thln. Natriumcarbonat bei dunkler Rothgluth etwa acht Stunden, erschöpft die Schmelze mit verdünnter Essigsäure, so erhält man 89 Thle. krystallisirte Beryllerde und 7,25 Thle. Cymophan. Da letzterer in Schwefelsäure

unlöslich ist, die Beryllerde aber löslich, so kann man auf diese Weise sich eine Lösung vollkommen *reiner Beryllerde* verschaffen.

Dieselben [1]) haben auch krystallisirte Verbindungen der *Kieselsäure mit Beryllerde* dargestellt. Die Bestandtheile eines *Leucits* mit Thonerde oder Beryllerde als Basis werden beim Erhitzen mit überschüssigem Kaliumvanadat auf 600 bis 800° leicht mineralisirt. Die Krystalle besitzen alle dieselbe Form, nämlich die eines Ikositetraëders. Das Verhältnifs zwischen Thonerde und Kali in den Thonerdeverbindungen ist wie 1 : 1, zwischen Kali und Kieselsäure wie 1 : 4 bis 5. In den Beryllerdeverbindungen ist das Verhältnifs zwischen Beryllerde und Kali ein schwankendes. Die Kieselsäure findet sich in den Beryllerdeverbindungen in einem Verhältnifs zum Kali, welches zwischen 4,5 und 4,9 liegt, indem wahrscheinlich die zugleich gebildeten Tetra- und Pentasilikate zusammenkrystallisiren. Eine *Verbindung* von $4 SiO_2$ auf $1 K_2O$ und $1 Be_2O_3$ [2]) erhält man durch rasches Zusammenschmelzen der Bestandtheile bei hoher Temperatur und langsames Nachglühen. Die erhaltene Masse zeigt die Form des Ikositetraëders und wirkt in dünnen Schichten schwach auf das polarisirte Licht. Sie haben ferner eine Reihe von *Silicaten* dargestellt, welche gleichzeitig *Beryllerde* und *Thonerde* enthielten. Ihre Form ist stets die des Ikositetraëders. In den durchsichtigen und homogenen Krystallen schwankt das Verhältnifs zwischen $SiO_2 : K_2O$ von 4,5 bis 4,8, das Verhältnifs $R_2O_3 : K_2O$ von 0,75 : 1, das Verhältnifs $Al_2O_3 : Be_2O_3$ von 5 : 1,75. Alle diese Krystalle schmelzen leicht. Sodann haben Sie in neutralem Kaliumvanadat *Silicate* krystallisiren lassen, welche zugleich *Beryllerde* und *Eisenoxyd* enthielten, und die wie der eisenhaltige Leucit auch noch in der Form des Ikositetraëders krystallisiren. Erhitzt man neutrales *Kaliumvanadat* mit einer Mischung von 1 Mol. *Thonerde* und 6 Mol. Kieselsäure ohne Zusatz von Kaliumcarbonat, so erhält man Krystalle von *Orthoklas*; ersetzt man die Thonerde durch Beryllerde, so bekommt man Ikositetraëder. Wendet man gleichzeitig Thonerde und Beryllerde an, so erhält man fast aus-

---

[1]) Compt. rend. **107**, 786. — [2]) Be = 13,9.

schliefslich ein Product von homogener Dichte, von vollkommen durchsichtigen prismatischen Krystallen gebildet, deren Zusammensetzung sehr genau der Formel $6 SiO_2 . R_2O_3 . K_2O$ entspricht, worin allein das Verhältnifs zwischen Al_2O_3 und Be_2O_3 wechselt. In den Verbindungen mit Kaliumsilikat kann die *Beryllerde* in allen Verhältnissen durch die Sesquioxyde des Eisens und Aluminiums ersetzt werden; sie spielt daher selbst die Rolle eines Sesquioxyds. In anderen Verbindungen scheint jedoch die Beryllerde die Rolle eines Protoxyds zu spielen, als ob diese Base im Stande wäre, je nach der Natur der Verbindung bald das eine, bald das andere Oxyd zu vertreten.

P. Hautefeuille und A. Perrey[1]) haben unter Anwendung der mineralisirenden Wirkung der alkalischen Vanadate, Wolframate und Molybdate[2]) die künstliche Darstellung des *Phenacits* und des *Smaragds* erreicht. Zur Darstellung des Phenacits mischt man innig 4,8 g Kieselsäure, 1,5 g Beryllerde, 20 g Lithiumvanadat und 1,5 g Lithiumcarbonat und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel in einer Muffel zwischen 600 bis 700° 15 Tage lang. In der krystallisirten Masse findet man ein Haufwerk von Krystallen des Phenacits, des Quarzes, des Tridymits und Lithionfeldspathes. Eine Behandlung mit Wasser und verdünnter kalter Fluorwasserstoffsäure reicht hin, um den Phenacit vollständig zu isoliren. Wurde die Einwirkung der Wärme lange genug fortgesetzt, um die Zersetzung des Lithionfeldspathes herbeizuführen, so findet sich die ganze Menge der angewandten Beryllerde in dem erhaltenen Phenacit. Die Krystalle dieses künstlichen Silicats sind rhomboëdisch mit einem Winkel zwischen 116° 25′ und 116° 45′, die des natürlichen 116° 36′. Eine Spur von Vanadinoxyd ertheilt ihnen eine grünliche Farbe; sie werden von Säuren nicht angegriffen, widerstehen jedoch nicht einer verlängerten Wirkung einer Mischung von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure. *Smaragd* erhält man, indem man 12,506 g Kieselsäure, 3,580 g Thonerde, 2,640 g Beryllerde und 0,600 g Chromoxyd mischt und in einem Platintiegel mit 92 g saurem Lithiummolyb-

[1]) Compt. rend. 106, 1800. — [2]) Vgl. Hautefeuille, JB. f. 1877, 1336.

dat (2,5 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. Li_2O) bedeckt und das Ganze in einer Muffel bei schwacher Rothgluth erhitzt, die zum Schmelzen des Molybdats eben erforderlich ist. Nach 24 Stunden erhöht man die Temperatur auf 800° und erhält sie constant 14 Tage lang. In der ersten Phase der Operation bildet sich eine in Octaëdern krystallisirte Lithiumverbindung, in welcher die Molybdänsäure als constituirender Bestandtheil zugegen ist. Bei der Temperatur von 800° erscheint der Smaragd in isolirten Krystallen, welche sich auf Kosten der octaëdrischen Krystalle vermehren. Nach dem Verschwinden der Lithiumverbindung fahren die gröfseren Smaragdkrystalle fort, sich auf Kosten der kleineren zu vergröfsern. Durch einfache Behandlung mit Wasser zerfällt die geschmolzene Masse und läfst beinahe alle Smaragdkrystalle isolirt erhalten. Nur einige bleiben durch eine feldspathartige Verbindung zusammengekittet, welche man jedoch leicht mittels Fluorwasserstoff beseitigt. Die herrschende Form der Krystalle ist das hexagonale Prisma, ihre Dichte war 2,67; ihre Zusammensetzung entsprach der berechneten. Die Krystalle sind ohne Zusatz von Chromoxyd farblos, es gelingt jedoch leicht, durch Zusatz von Eisenoxyd gelbgrünliche, durch Chromoxyd grün gefärbte Präparate zu erhalten.

E. M. Dana[1]) machte eine vorläufige Mittheilung über ein neues Mineral, *Beryllonit*, von noch unbekanntem Fundort. Es findet sich in flächenreichen, rhombischen Krystallen, durch dessen annähernde Messungen Axenhältnisse 0,57 : 1 : 0,94 festgestellt werden konnten. Spec. Gewicht 2,84. Eine von H. L. Wells ausgeführte Analyse führte zu der Formel $NaBePO_4$.

Samuel L. Penfield[2]) hat den *Bertrandit*[3]) vom Mt. Antero, Colorado, untersucht. Das bisher nur im Pegmatit in Frankreich und im böhmischen Feldspath angetroffene *berylliumhaltige Mineral* kommt mit Beryll und Quarz in 5 mm langen, 2 mm breiten und 0,2 bis 0,4 mm dicken rectangulären Tafeln von eigenthümlich hemiomorphem Aussehen vor. Spec. Gewicht 2,598. Nach Ihm ist

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 36, 290. — [2]) Daselbst, S. 52. — [3]) Bertrand, 1880; Des Cloizeaux, 1882; Damour, 1883; in den JB. nicht übergegangen.

in Uebereinstimmung mit Des Cloizeaux das rhombische System mit den Axenverhältnissen 0,5953 : 1 : 0,5723 anzunehmen, während Scharizer[1]) für die Krystalle ein monoklines System angenommen hatte. Die Analyse ergab:

SiO_2	BeO	CaO	H_2O
51,8	39,6	1,0	8,4
50,4	42,0	—	7,6

wie es die Formel $H_2Be_4Si_2O_9$ verlangt.

A. Lacroiy[2]) hat durch Erhitzen eines Gemenges von Kryolith mit einem Silikat im Platintiegel, der sich in einem gröfseren befand, dessen Deckel nicht vollständig schlofs, *Korundkrystalle* erhalten; die bis zu $^1/_2$ cm langen, hexagonalen Tafeln setzen sich zwischen beiden Tiegeln ab. Mengt man ein Berylliumsalz mit dem Kryolith, so erhält man kleine Krystalle von den Eigenschaften des *Chrysoberylls*; bei Zusatz von etwas Chromchlorür solche von grüner Farbe, welche, wie die des *Alexandrits*, bei künstlicher Beleuchtung verschwindet.

E. Fremy und A. Verneuil[3]) haben der französischen Akademie Proben von nach Ihrer[4]) Methode dargestellten *Rubine* vorgelegt, welche sich durch vollkommen regelmäfsige Ausbildung auszeichnen und in allen Eigenschaften den natürlichen gleichen. Diese Regelmässigkeit der Ausbildung und die leichte Isolirbarkeit aus der Schmelzmasse, welche porös ist und schon in kochendem Wasser leicht zerbröckelt, haben Sie hauptsächlich durch geeignete Führung des Feuers beim Schmelzen erzielt. — Des Cloizeaux[5]) hat diese künstlichen Krystalle mit den natürlichen krystallographisch verglichen. Je nach der Darstellung weichen die vorherrschenden Formen von einander ab. Bei einer Operation findet man überhaupt nur einfache Krystalle mit stark spiegelnden Flächen, in denen das primitive Rhomboëder mit einer dreieckigen Grundfläche überwiegt; einige zeigen an einem oder zwei ihrer Winkel, seltener an drei kleine Flächen, die am

[1]) Chem. Centr. 1888, 675. — [2]) Zeitschr. Kryst. **14**, 621; Bull. soc. franç. Min. 1887, **10**, 157. — [3]) Compt. rend. **106**, 565. — [4]) JB. f. 1887, 472. — [5]) Compt. rend. **106**, 567.

ist bekannt, aber neu am Korund sind. Eine andere Opera-gab gröfsere Krystalle, an denen hauptsächlich die Grund-e als mehr oder weniger ungleiches Hexagon entwickelt ist. anderen Krystallen begegnet man vorherrschend einem ge-ılich sehr schmalen Prisma. Eine Vergleichung der Winkel-ältnisse dieser Krystalle mit den natürlichen ergab grofse ereinstimmung, die beobachteten Abweichungen rühren davon dafs trotz der anscheinend vollkommenen Form der künst-n Krystalle doch einige Flächen, wie die Grundfläche, keine lut genaue Spiegelungen geben.

Nach St. Meunier[1]) erhält man durch fünf- bis sechsstün-s Glühen einer Schicht *Magnesia*, dann eines Gemenges von raluminium und *Kryolith*, endlich eines solchen von *Thon-* und Magnesia in einem Graphittiegel in starkem Koksfeuer ler Schmelze kleine Octaëder mit allen Eigenschaften des *ells*. Auf Zusatz einer kleinen Menge Chromsäure besitzen die Farbe des *Rubinbalais*. Läfst man hierbei das Chlor-ıinium weg und wendet nur Kryolith an, so erhält man auch grossem Ueberschufs von Magnesia nur *Korund*. Ebenfalls ınd erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Thonerde Magnesia in einem geschlossenen, mit Flufsspath ausgefütter-Graphittiegel. Pulverisirter Magnesit mit Kryolith giebt eine nelze, in welcher krystallisirtes Fluormagnesium und Korund erkennen sind. Wird letzterem Gemenge ein Ueberschufs an nerde zugefügt, so erhält man aufser Korund weifse Nadeln, he wahrscheinlich ein *basisches Magnesiumaluminat* vor-en. *Gahnit* bildet sich in violetten Krystallen, wenn man *koxyd* mit Thonerde, Kryolith und Chloraluminium schmilzt. *cynit* wurde aus *Eisenspath* und den drei oben genannten pern erhalten, daneben entsteht häufig blätteriger *Eisenglanz*. omoxyd und Eisenchlorür, in einem mit Kryolith ausgefütterten gel erhitzt, giebt ein blätteriges Aggregat von krystallisirtem *romoxyd* mit kleinen, schwarzen Körnchen von *Chromit*. Man-nsuperoxyd und Kryolith geben eine krystallinische Masse, in

[1]) Bull. soc. franç. Min. (1887) 10, 187; Zeitschr. Kryst. 14, 630 (Ausz.).

welcher sich *Korund* in grofsen Lamellen, braune Krystalle eines *Manganaluminats* und endlich schwarze, octaëdrische Krystalle, wahrscheinlich von *Braunit* nachweisen lassen.

H. Lescoeur und D. Mathurin[1]) haben den besonders von Maumené[2]) angefochtenen Krystallwassergehalt der *Alaune* dadurch ermittelt, dafs Sie abgewogene Mengen mit entwässertem Bleioxyd erhitzten und auf diese Weise einen Verlust an Schwefelsäure vermieden. Ihre Analysen ergaben bei allen untersuchten Alaunen einen constanten Wassergehalt von 12 Molekülen. Bezüglich der von Ihnen untersuchten Dissociation der Alaune sei auf den theoretischen Theil dieses Berichtes (S. 336) verwiesen.

Nach F. Klepatschewsky[3]) hat der nach Polis'[4]) Methode dargestellte *kubische Alaun* die Formel des gewöhnlichen, $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24 H_2O$, und nicht die eines basischen Salzes, wie häufig[5]) angenommen wird. Die Darstellung des kubischen Alauns nach der Methode von Sieffert[6]) (Krystallisation der mit $^1/_{12}$ Thln. Kalk gekochten Alaunlösung) wollte Ihm nicht gelingen.

C. Böttinger[7]) hat durch Erhitzen eines Gemisches von *schwefelsaurer Thonerde* und *Kochsalz*, in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140°, ein *basisches Aluminiumsulfat*, $Al_2O_3 . SO_3 . 6 H_2O$[8]), erhalten, das sich als schweres, weifses Pulver absetzt. Seine Zusammensetzung nähert sich der des natürlich vorkommenden *Aluminits*, doch besitzt es andere Eigenschaften als dieser. Es löst sich weder in Wasser noch in Essigsäure und ist selbst in heifser Salzsäure nur spärlich löslich. Beim Erhitzen auf 100° verliert es nur Spuren von Wasser, beim schwachen Glühen sodann 2 Mol., erst bei heller Gluth geht alles Wasser fort, zugleich aber auch Schwefelsäure; die letztere entweicht jedoch auch beim heftigsten Glühen nicht vollständig.

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 50, 33. — [2]) JB. f. 1886, 398; vgl. auch Boissieu, JB. f. 1887, 473; Juttke, Daselbst. — [3]) Ber. (Ausz.) 1888, 591; Journ. der russ. chem. phys. Gesellsch. 1888 [2], 116. — [4]) JB. f. 1880, 288. — [5]) Vgl. Persoz, JB. f. 1849, 265; Chem. Technol. von Wagner-Fischer, 12. Aufl., S. 365. — [6]) Gmelin-Kraut, Handb., 6. Aufl. 2, 1. Abth., 657. — [7]) Ann. Chem. 244, 224. — [8]) Vgl. Athanesco, JB. f. 1886, 336.

R. W. Emerson Macivor[1]) berichtete über das Vorkommen von *Alaunstein* (Alunit) und *Schwefel* in der Grafschaft Gloucester, Neu-Süd-Wales.

Nach K. J. Bayer[2]) verbindet sich *Thonerde mit Natron* eim Glühen am leichtesten im Verhältnifs $Al_2O_3:Na_2O$; die ösung der Schmelze in Wasser zersetzt sich leicht unter Abheidung eines Hydrats, $Al_2O_3 . 3H_2O$, bis in derselben Al_2O_3 Na_2O im Verhältnifs von 1 : 6 sich befindet, worauf sich keine honerde mehr abzuscheiden vermag. Lösungen, die $Al_2O_3 : Na_2O$ = 1:2 enthalten, zersetzen sich nicht von selbst, wohl aber, sold etwas Kohlensäure eingeleitet und dadurch etwas Hydrat geschieden oder ein derartig gewonnenes Hydrat in die Lösung bracht wird. Gallertiges Hydrat oder fein pulverige Körper wirken dagegen die Abscheidung von Thonerde nicht. Auch er ist die Zersetzung beendet, sobald das Verhältnifs 1 : 6 reicht ist. Es scheint daraus die Existenz *verschiedener Modiationen der Thonerde* hervorzugehen.

J. H. Collins[3]) hat eine Untersuchung über die Natur und en Ursprung der Thone unter Angabe zahlreicher Analysen n englischen und zwei böhmischen *Kaolinen* ausgeführt, auf elche hier verwiesen sei.

G. Krüfs und L. F. Nilson[4]) halten gegenüber den Einwenngen von G. H. Bailey[5]) Ihre[6]) früheren Angaben über die omponenten der Absorptionspectren erzeugenden *seltenen Erden*, ach denen die früher als Elemente betrachteten Körper *Holmium*, *hulium*, *Samarium* und *Didym* zusammengesetzte Substanzen nd, aufrecht, was G. H. Bailey[7]) zu einer neuen Entgegnung eranlafst, die von Krüfs und Nilson[8]) nicht unerwidert bleibt.

P. Kiesewetter und G. Krüfs[9]) haben im Anschlufs an ie Untersuchungen von G. Krüfs und L. F. Nilson[10]) über die bsorptionsspectren erzeugenden *seltenen Erden* auch noch andere,

---

[1]) Chem. News 57, 64. — [2]) Chemikerztg. 12, 1209; Chem. Centr. 1888, 377 (Ausz.); Monit. scientif. [4] 2, 1456. — [3]) Mineral. Mag. 7, 204; hem. Centr. 1888, 940 (Ausz.). — [4]) Ber. 1888, 585. — [5]) JB. f. 1887, 474. — [6]) Daselbst. — [7]) Ber. 1888, 1520. — [8]) Ber. 1888, 2019. — [9]) Ber. 188, 2310; Chem. News 58, 75, 91. — [10]) JB. f. 1887, 474 und oben.

solche Erden enthaltenden Mineralien auf ihre Besta
untersucht. Zunächst den *Yttrotitanit* oder *Keilhauit* von
und den *Gadolinit* von Hitterö. Der fein pulverisirte K
wurde im Perrot'schen Ofen mit der vierfachen Menge ei
misches von Soda und Schwefelblumen zusammengeschmol
eventuell Germanium aus dem Mineral ausziehen zu kön
Schmelze sodann mit Wasser ausgelaugt und das Filtrat n
Vorschrift von Winkler[1]) auf Germanium untersucl
Rückstand aber mit der vierfachen Menge sauren Kaliu
geschmolzen. In dem wässerigen Auszug dieser Schmelze
sich die seltenen Erden des Yttrotitanits. Aus salzsaurer
mittelst Oxalsäure gefällt, hinterliefsen die gemischte
oxalate nach dem Trocknen und Glühen ein weifsgraues
mit einem Stich ins Gelbliche. Die geglühten Oxyde löst
nur schwer in Salpetersäure und wurden erst nach häufig
rauchen mit concentrirter Säure allmählich vollständig in
gebracht; die Lösung, welche durch wiederholtes Abdamp
Wasser von freier Salpetersäure befreit wurde, zeigte das f
Spectrum.

---

1) JB. f. 1886, 374.

Keilhauit von Arendal.

Beobachtete Wellenlänge	Wellenlänge, von Krüss und Nilson beobachtet	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
683,1	684,0	*Tm*	sehr schwach als Thuliumlinie, durch Vergleich mit *Tm* aus Thorit von Arendal identificirt.
654,4	654,7	Er_α	schwach.
580,3	579,2	Di_γ	ziemlich schwach.
575,3	575,4	Di_γ	schwach, schwächer als $\lambda = 579{,}2$.
542,7	542,6	X_β	sehr schwach.
539,3	539,9	?	sehr schwach. Beobachtet in den Spectren des Holmiummaterials und durch directen Vergleich identificirt.
523,0	523,1	Er_β	ziemlich stark.
521,3	521,5	Di_δ	stark, stärker als $\lambda = 579{,}2$; neuer Beweis für die Verschiedenheit von Di_γ und Di_δ.
485,9	485,5	X_δ	ziemlich schwach, bedeutend stärker als X_β.
452,0	452,6	X_ζ	stark, stärker als X_δ.

Bemerkenswerth ist, dafs *Samarium* unter den Keilhauiterden nicht beobachtet und nur acht Bestandtheile der *Di*-, *Er*-, *Tm*- und *X-Erden* aufgefunden wurden. Am intensivsten waren die Linien $Di_\delta = 521{,}5$ und $X_\zeta = 452{,}6$ zu beobachten. Das isolirte Auftreten der Linie X_ζ ist ein weiterer Beleg von der Zusammengesetztheit der Soret'schen Erde *X*. — Der Gadolinit aus Hitterö wurde, fein gepulvert, mehrere Male mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade abgeraucht und dadurch vollkommen aufgeschlossen. Die Oxalate lieferten ein stark gelb gefärbtes Oxyd, dessen Lösung in Salpetersäure auf dem Wasserbade eingeengt und wiederholt mit Wasser abgedampft wurde. Die Lösung zeigte das folgende Spectrum:

Beobachtete Wellenlänge	Wellenlänge, von Krüss und Nilson beobachtet	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
727,8	728,3	Di_α	ziemlich stark.
690,7	690,5	$Di_\varkappa$	sehr schwach.
683,7	684,0	Tm_α	schwach.
673,5	—	?	sehr schwach.
653,1	654,7	Er_α	ziemlich schwach, durch Vergleich identificirt mit Er_α.
641,7	640,4	X_α	schwach.
605,5	—	?	äuſserst schwach.
592,9	591,5	Di	äuſserst schwach.
580,3	597,2	Di_γ	sehr stark.
575,3	575,4	Di_γ	stark.
542,8	542,6	X_β	sehr schwach.
539,3	539,9	?	schwach, stärker als $\lambda = 542,6$.
522,9	523,1	Er_β	stark.
520,9	521,5	Di_δ	ziemlich stark.
511,2	512,2	Di_ε	schwach.
485,9	485,5	X_δ	ziemlich stark.
476,6	477,7	Sm_β	sehr schwach.
452,2	452,6	X_ζ	sehr stark.
441,1	444,7	Di_ι	kaum sichtbar.
428,2	428,5	X_η	sehr schwach.

Im Gadolinit kommt eine bedeutend gröſsere Anzahl seltener Erden vor als im Keilhauit. Bemerkenswerth ist das Fehlen von Tm_α, sowie von Di_ζ, Di_η und Di_ϑ, andererseits das Vorkommen von $Di_\varkappa$, für dessen Nitrat im Spectrum die Linie bei $\lambda = 690,5$ beobachtet werden konnte, und das bis jetzt nur in dem Cerit von Bastnäs und in keinem anderen untersuchten Mineral gefunden werden konnte. Ferner lieſs sich die Linie bei $\lambda = 539,9$ beobachten, welche schon in den Spectren des Holmiummaterials aus den Erden des Wöhlerits und Thorits von Brevig aufgefunden wurde. Sie weisen darauf hin, daſs die Trennung der einzelnen Bestandtheile aus einem so complicirten Gemenge, wie es die

doliniterden zeigen, mit grofsen Schwierigkeiten verbunden sein
d, und dafs man unter Umständen leichter zum Ziele kommt,
an man mit Benutzung der Ergebnisse spectroskopischer Unter-
hung als Ausgangsmaterial solche Mineralien wählt, in welchen
ı Natur aus nur eine verhältnifsmäfsig geringe Anzahl der
enen Erden vorhanden ist.

L. Ouvrard[1]) hat mittelst der von Ihm[2]) beschriebenen
thode einige neue Verbindungen des *Cers*, *Lanthans* und
lyms dargestellt. Cer wurde nach der Methode von Debray[3])
ch Schmelzen mit dem zehnfachen Gewicht Salpeter voll-
ndig lanthan- und didymfrei gemacht. Das Lanthan wurde
ı Didym durch die Methode von Marignac[4]) getrennt, welche
der Behandlung der Oxalate der beiden Metalle mit Sal-
ersäure besteht. Die erhaltene salpetersaure Lösung zeigte
beträchtlicher Dicke nicht mehr die Absorptionsstreifen des
lyms. Schmilzt man *Ceroxyduloxyd* mit Kaliummetaphosphat
ammen, so erhält man das *dreibasische Phosphat*, $Ce_2O_3.P_2O_5$,
schiefrhombischen, gelben Prismen. *Lanthanoxyd* giebt ein
morphes *Phosphat* von analoger Zusammensetzung in fast farb-
en Prismen. Pyro- und Orthophosphat des Kaliums geben, wenn
n sie bei Rothgluth mit den Oxyden sättigt, die *Phosphate*
$e_2O_3.3K_2O.3P_2O_5$ und $2La_2O_3.3K_2O.3P_2O_5$, welche in geraden
smen mit rhombischer Basis krystallisiren, das spec. Gewicht
und 3,5 bei 20° besitzen und in Säuren löslich sind. Zusatz
ı Chlorkalium zu der Mischung läfst ein dreibasisches Phosphat
stehen. Natriummetaphosphat giebt mit den Oxyden des
s und des *Lanthans* zuerst die schon von Wallroth[5]) be-
riebenen *Pyrophosphate*, $Ce_2O_3.Na_2O.2P_2O_5$ und $La_2O_3.Na_2O$
P_2O_5, in schiefrhombischen Prismen, bei mehr Oxyd auch das
ibasische Phosphat des Cers und Lanthans. Das Natriumpyro-
l -orthophosphat giebt die analogen Doppelphosphate wie bei
wendung des Kaliumphosphats. *Didymoxyd* verhält sich beim
ımelzen mit den Kaliumphosphaten wie die Oxyde des Cers oder

---

1) Compt. rend. 107, 37. — 2) Dieser Bericht, S. 516 ff. — 3) JB. f.
, 353. — 4) JB. f. 1849, 263; f. 1853, 340. — 5) JB. f. 1883, 318.

Lanthans, indem entweder das dreibasische *Didymphosphat* oder ein *Kaliumdoppelphosphat* entsteht. Mit Natriummetaphosphat erhielt Er nur das schon von Wallroth[1]) erhaltene *Pyrophosphat*, $Di_2O_3 . Na_2O . 2 P_2O_5$. Pyro- und Orthophosphat des Natriums giebt dieselben Doppelphosphate wie mit Cer und Lanthan.

A. Duboïn[2]) hat auf trockenem Wege eine Reihe von neuen *Yttriumverbindungen* dargestellt. *Yttriumsilicat* (*Gadolinit*) aus reiner Yttererde. Eine innige Mischung von 3 Thln. reiner Yttererde und 1 Thl. Kieselsäure werden mit 30 Thln. Chlorcalcium zwei Stunden lang in einem Windofen zusammengeschmolzen. Nach langsamem Erkalten wird die Masse mit Wasser ausgezogen, wobei ein krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung des natürlichen Gadolinits, $Y_2O_3 . SiO_2$, zurückbleibt. Der künstliche Gadolinit erwies sich bei mikroskopischer Prüfung als monoklin, wie der natürliche; auch andere optische Eigenschaften stimmen überein, nur bei einigen zeigen sich erhebliche Unterschiede. So ist der Auslöschungswinkel beim natürlichen Gadolinit nach Des Cloizeaux 3°, nach Broger 8 bis 10°; beim künstlichen Product ist dieser Winkel 31°. Beim natürlichen Mineral ist die Entfernung der optischen Axen sehr grofs (ca. 140°), beim künstlichen sehr klein und überschreitet sicherlich nicht 35°. Diese Unterschiede erklären sich vielleicht dadurch, dafs der künstliche Gadolinit reines Yttriumsilicat ist, während das natürliche Material auch noch Cer, Lanthan, Didym, Beryllium und Eisen enthält. Zur Darstellung des krystallisirten *Yttriumoxyds* hat Er das bei der Calcination des Oxalats erhaltene amorphe Oxyd einige Stunden mit Chlorcalcium in einem Platintiegel zusammengeschmolzen. Nach dem Erkalten und Ausziehen mit Wasser hinterblieben schöne, stark lichtbrechende trapezoëdrische Krystalle, vom Aussehen des Analcims oder Amphigens, die schwierig von Säuren, am besten noch von Schwefelsäure, angegriffen werden. Schmelzende Soda greift sie nicht an, wodurch sie von einem *Doppelsilicat des Yttriums und Calciums* getrennt werden können, welches, neben den löslichen

[1]) JB. f. 1883, 318. — [2]) Compt. rend. 107, 99.

Krystallen des Oxyds, in langen Prismen entsteht, wenn man nach dem Verfahren von Lechartier[1]) zur Synthese zweibasischer Silicate, Kieselsäure, Yttererde und Kalk mit Chlorcalcium zusammenschmilzt.

Derselbe[2]) hat ferner durch Einwirkung von Chlor und Kohlenoxyd auf zur Rothgluth erhitzte Yttererde das *Yttriumsesquichlorid* im reinen Zustande dargestellt. Die Yttererde befand sich in einem Schiffchen aus Retortenkohle, welches inmitten einer Porcellanröhre durch einen Reverberirofen erhitzt wurde. Um den Einflufs der Wasserdämpfe, welche durch die Pfropfen hinzutreten konnten, zu beseitigen, wurde auf jede Seite des Schiffchens schlecht schliefsende Cylinder von Retortenkohle angebracht. Es ist zweckmäfsig, die Temperatur nicht zu sehr zu steigern, und den Chlorstrom so zu reguliren, dafs stets eine grofse Menge des Chlors mitgerissen wird. An der Porcellanröhre war ein Vorstofs und ein Kölbchen angebracht, worin sich ein weifses, yttriumhaltiges Pulver und die von den angegriffenen Silicaten der Röhre herrührenden Produkte verdichteten. Das *Yttriumchlorid*, Y_2Cl_6, bildet verworren auf einander gelagerte Lamellen, wodurch es ein warzenförmiges Aussehen erhält. Wenn die Temperatur sehr hoch war, so erhält man eine geschmolzene Masse, auf deren Oberfläche man manchmal sehr hübsche und grofse Krystalle sieht. Es schmilzt leicht und verflüchtigt sich ziemlich rasch in einem Gasstrom; es ist sehr leicht löslich in Wasser, mit dem es das von Cleve[3]) untersuchte, sehr hygroskopische Hydrat $Y_2Cl_6 . 12 H_2O$ giebt; in Benzol erleidet es keine Veränderung, wodurch seine optische Untersuchung möglich wurde. *Yttriumbromid*, Y_2Br_6, erhält man in analoger Weise durch Erhitzen der Yttererde im Brom- und Kohlenoxydstrom. Es ist wie das Chlorid, farblos, leicht schmelzbar und in einem Gasstrom flüchtig, sehr zerfliefslich und giebt mit Wasser das von Cleve[3]) untersuchte Hydrat $Y_2Br_6 . 18 H_2O$. Ein krystallisirtes *Doppelsulfid des Yttriums und Natriums*, $Na_2S . Y_2S_3$, erhält man beim Ueber-

---

[1]) JB. f. 1872, 1104. — [2]) Compt. rend. 107, 243. — [3]) JB. f. 1874, 260; 1873, 263.

leiten eines Stromes von vollkommen trockenem Schwefelwasserstoff über ein Gemenge von Yttriumoxyd und überschüssigem Chlornatrium. Nach dem Erkalten hat die Masse eine grüne Farbe und ein krystallinisches Aussehen. Mit heifsem Wasser aufgenommen, bleiben schöne, durchsichtige Blättchen von grünlicher Farbe zurück. Dieselben verbrennen beim Erhitzen zur Rothgluth unter Bildung von schwefliger Säure und Yttriumoxyd. Von Wasser werden sie nicht angegriffen, von verdünnten Säuren, selbst von Essigsäure, leicht zersetzt. Unter dem Mikroskop erscheinen sie in Form hexagonaler Prismen.

Derselbe[1]) hat durch Zusammenschmelzen von amorphem Yttriumphosphat mit schwefelsaurem Kali[2]), oder von reinem Yttriumoxyd mit den Meta- oder Pyrophosphaten des Kaliums oder Natriums[3]), krystallisirte *Doppelphosphate des Yttriums mit Kalium oder Natrium* dargestellt. *Yttrium-Kaliumpyrophosphat*, $Y_2O_3 . K_2O . 2 P_2O_5$, bildet sich beim Zusammenschmelzen von Yttererde mit Kaliummetaphosphat in kleinen, farblosen, stark doppelbrechenden Prismen, welche dem von Wallroth[4]) erhaltenen Natriumdoppelsalz gleichen. *Yttrium-Kaliumorthophosphat*, $Y_2O_3 . 3 K_2O . 2 P_2O_5$, entsteht, indem man überschüssige Yttererde mit Kaliumpyrophosphat und Chlorkalium zusammen erhitzt, in perlmutterglänzenden, durchsichtigen, hexagonalen Blättchen von der Dichte 3,3 bei 20°. Dasselbe Salz entsteht auch bei der Einwirkung von 1 Thl. amorphem Yttriumphosphat auf 20 Thle. schwefelsaures Kali. Vermehrt man die Menge des Yttriumphosphats, so erhält man farblose, durchsichtige, glänzende Prismen von der Zusammensetzung $5 Y_2O_3 . 3 K_2O . 6 P_2O_5$. *Yttrium-Natriumorthophosphat*, $Y_2O_3 . 3 Na_2O . 2 P_2O_5$, erhält man analog bei der Einwirkung von Yttererde auf Natriumpyrophosphat in dendritischen Krystallen, den Schneeflocken ähnlichen sechsseitigen Rosetten. *Yttriumorthophosphat* (reiner *Yttererdexenotim*) entsteht, wenn man eine noch gröfsere Menge von Yttrium-

---

[1]) Compt. rend. 107, 622. — [2]) Verfahren von Debray, JB. f. 1861, 8 und Grandeau, JB. f. 1882, 278; f. 1885, 435. — [3]) Verfahren von Troost u. Ouvrard, JB. f. 1886, 453 u. dieser Bericht, S. 516, 567. — [4]) JB. f. 1883, 318.

phosphat dem Kaliumsulfat beimengt und das Gemenge auf sehr hohe Temperaturen erhitzt, oder indem man geschmolzenes Kaliumpyrophosphat mit Yttererde sättigt, erkalten läfst und die Schmelze mit Chlorkalium umschmilzt. Es zeigt cannelirte, quadratische Prismen von starker Doppelbrechung, welche ganz das Aussehen des natürlichen *Xenotims* besitzen.

Wolfr. Peterson[1]) hat *Gadolinit* und *Homolit* von verschiedenen Fundorten untersucht. Der Gehalt an Gadoliniterden wechselt zwischen 35 und 46 Proc., der der Ceritoxyde zwischen 4,7 und 16,7 Proc. Die Zusammensetzung des mit Gadolinit isomorphen Homilits kann durch die Formel $Ca_2FeB_2Si_2O_{10} = 2CaO.FeO.B_2O_3.2SiO_2$ ausgedrückt werden, wenn man von einer geringen Menge von Sesquioxyden absieht.

R. C. Price[2]) hat den *Tscheffkinit* von Nelson County, Virginia, untersucht. Von diesem neuen Mineral wurde nur ein einzelner, über 20 Pfund schwerer Block aufgefunden, an einer Stelle, in deren Nähe auch Rutil und Allanit vorkommen. Er scheint von einer Gesteinsader abgebrochen zu sein und ist auf einer Seite noch mit der Gangmasse bedeckt, ist amorph und dunkelschwarz, ohne Glanz, von grauem Strich; Härte nahezu 6, spec. Gewicht 4,4; er schmilzt vor dem Löthrohr unter starkem Aufblähen zu einem schwarzen Glas und ist weder vor noch nach dem Erhitzen magnetisch. Von Salzsäure wird er unter Ausscheidung von Kieselsäure zersetzt. Mit der Boraxperle liefert er ein klares, hellbraunes Glas, mit Phosphorsalz eine milchige Perle von hell braunrother Farbe. Für die nachstehende Analyse wurde er mit Natriumsulfat aufgeschlossen, die Titansäure durch Kochen gefällt.

SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Ce_2O_3	Di_2O_3	La_2O_3	Fe_2O_3	FeO	BeO	CaO	MgO	Na_2O	H_2O
23,28	21,16	2,29	11,89	15,38	4,96	5,63	5,56	2,15	5,48	0,64	0,32	1,90

Der Typus der Verbindung ist demnach $2(Ca, Be, Fe, Mg)O . (Ce, Di, La, Fe)_2O_3 . 5(SiTi)O_2$, also ein Amphibol, in welchem die Kieselsäure theilweise durch Titansäure ersetzt ist.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 569; Oefers. Konigl. Vet. Akad. Förh. 1888, 179. — [2]) Am. Chem. J. 10, 38.

L. F. Nilson und O. Petterson[1]) haben von dem durch Einwirkung von Salzsäuregas auf metallisches *Gallium* entstandenen *Galliumsesquichlorid* die Dampfdichte bestimmt und dieselbe bei 360° zu 8,84, bei 440° zu 6,11, bei 606° zu 6,14 sowie zwischen 1000 und 1100° zu 5,18 gefunden; die für die Formel $GaCl_3$ berechnete ist 6,081. Das Galliumchlorid erreicht daher seinen normalen Gaszustand schon unter 440° und beginnt sich oberhalb 606° zu dissociiren. Durch Einwirkung von Gallium auf das Trichlorid haben Sie auch das *Galliumdichlorid* dargestellt. Dasselbe ist heifs eine farblose Flüssigkeit, welche bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. Die Dampfdichte ergab 4,82 zwischen 1000 bis 1100, 3,56 zwischen 1300 und 1400°. Die für $GaCl_2$ berechnete Dichte ist 4,859. Die Elemente der dritten Gruppe des natürlichen Systems, deren Chloride Sie untersucht haben, bilden mit dem Chlor die folgenden Verbindungen:

	Monochlorid	Dichlorid	Trichlorid
Aluminium	fehlt	fehlt	$AlCl_3$ farblose Krystalle, nicht schmelzbar bei gewöhnl. Druck
Gallium . .	Existenz zweifelhaft	$GaCl_2$ farblose, schmelzbare Krystalle	$GaCl_3$ farblose, schmelzbare Krystalle
Indium . .	InCl röthliche Masse, geschmolzen, rothbraun	$InCl_2$ farblose Krystalle, geschmolzen, bernsteingelb	$InCl_3$ farblose Krystalle, nicht schmelzbar bei gewöhnl. Druck

Es ist zu bemerken, dafs Aluminium und Gallium drei Wasserstoffatome des Chlorwasserstoffs, Indium zwei und Thallium nur eines derselben ersetzen. Mit der Zunahme des Atomgewichtes stellt sich augenscheinlich eine Tendenz heraus, mehrere Verbindungen mit dem Chlor einzugehen. Vom Thallium sind vier bekannt.

F. C. G. Müller[2]) hat durch Behandeln von *Eisen* mit ver-

---

[1]) Compt. rend. **107**, 527. — [2]) Eisen u. Stahl **8**, 291; Chem. Centr. 1888, 822 (Ausz.).

dünnten Säuren bei Luftausschlufs (auf 1 g 200 ccm 10 proc. Schwefelsäure) einen früher als *amorphes Eisen* beschriebenen Körper isolirt, den Er jetzt als *Eisencarbid* bezeichnet und nach CFe_3 zusammengesetzt findet. Das Vorkommen desselben in allen Arten schmiedbaren Eisens, auch im Roheisen, giebt Ihm zur Aufstellung einer besonderen Theorie des *Stahls* Veranlassung.

Nach W. Hempel[1]) hat die Erscheinung des *Hartwerdens* von Drähten beim Ziehprocefs, das Schärfen der Sensen durch das Dengeln u. s. w. keinen mechanischen Grund, sondern ist dadurch bedingt, dafs unter hohem Druck der *Kohlenstoff* sich chemisch mit dem *Eisen* verbindet, wie es analog den Versuchen von Spring[2]) auch bei anderen Körpern der Fall ist.

H. Schild und B. Kiersch[3]) haben einen Beitrag zur Beurtheilung des *Eisens* bezüglich seines Kohlenstoffgehaltes veröffentlicht. Sie halten, entgegen der allgemeinen Auffassung, die Verbindung von *Kohlenstoff mit Eisen* für eine Legirung und zwar soll der mit Eisen sich mischende Kohlenstoff eine dem Ozon analoge Constitution ($\underline{\overline{=C = C = C=}}$) mit einer Dichte = 3,5 aufweisen, während Graphit nur die Dichte 2,3 besitzt; daraus soll sich auch die höhere Dichte des geschmolzenen Eisens gegenüber dem erstarrten erklären; die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Behandlung des Eisens mit Säuren, wodurch die Verbindung $\underline{\overline{=C = C = C=}}$ zerfällt, und das frei werdende Kohlenstoffatom im statu nascendi sich mit Wasserstoff verbindet, würde ebenfalls verständlich und ebenso auch das abnorme Verhalten des Eisens in Bezug auf seine Ausdehnung beim Erwärmen. Zur Bestätigung dieser Ansicht sind jedoch noch zahlreiche genaue Untersuchungen nöthig; insbesondere verspricht die mikroskopische Untersuchung wichtige Dienste zu leisten. So hat man bereits beobachtet, dafs unmittelbar um die ausgeschiedenen Graphitschuppen, also da, wo dieser Theorie nach ein Zerfall der Legirung von C_3 mit Eisen in Graphit und reines

---

1) Ber. 1888, 903. — 2) JB. f. 1883, 28; f. 1884, 34. — 3) Stahl und Eisen, 8, 11; Chem. Centr. 1888, 219 (Ausz.).

Eisen stattgefunden haben mufs, in der That ziemlich schnell ein Rosten stattfindet.

W. E. Hidden[1]) machte Mittheilung über ein am 27. November 1885 bei Mazapil, Mexico, gefallenes *Meteoreisen*. Die Meteoriten, deren Fallzeit bekannt ist, sind folgende: 1. Agram, 26. Mai 1751; 2. Charlotte Dicksen Co., Tennessee, 1. August 1835; 3. Braunau, Böhmen, 14. Juli 1847; 4. Tabarz, Sachsen-Gotha, 18. October 1854; 5. Victoria West, Südafrika, 1862; 6. Nejed, Arabien, Frühjahr 1865; 7. Nedagolla, Indien, 23. Januar 1870; 8. Rowton Shropshire, England, 20. April 1876. Es kommt jetzt dazu das oben beschriebene Meteoreisen als neuntes, dessen Fallzeit bekannt ist. Dasselbe ist ferner insofern von gröfstem Interesse, weil seine Fallzeit mit dem auf den zerstörten Biela'schen Kometen zurückführbaren Sternschnuppenschwarm zusammenfiel, was durch ausführliche astronomische Angaben näher begründet wird. Das Mazapileisen, ursprünglich 3950, jetzt noch 3864 g schwer, fiel, unter lebhaften Lichterscheinungen, aber ohne Detonation, am 27. November 1885, 13 km östlich von der Stadt Zacatecas, unter 24° 35′ nördl. Breite und 101° 56′ 45″ westlicher Länge von Greenwich und schlug ein 30 cm tiefes Loch in die Erde, aus welcher später durch Auswaschen noch einige offenbar beim Fall losgelöste Splitter gesammelt werden konnten. Die Oberfläche des Eisens ist mit tiefen Eindrücken übersät und an elf Stellen treten bis 25 mm grofse Graphitknollen aus derselben heraus. Die von Mackintosh ausgeführte Analyse ergab:

Fe	Ni	Co	P
91,26	7,845	0,653	0,30

Aufserdem verräth sich noch ein geringer Chlorgehalt durch eine geringe Ausschwitzung von Eisenchlorür.

D. Tommasi[2]) hat eine sehr ausführliche Untersuchung über die verschiedenen Modificationen der *Eisenoxydhydrate* veröffentlicht, welche jedoch gegenüber Seinen[3]) früheren Publicationen keine wesentlichen Erweiterungen enthält.

---

[1]) Sill. Am. J. [3] **33**, 221; N. Y. Acad. Ann. **4**, 45. — [2]) Monit. scientif. [4] **2**, 164. — [3]) JB. f. 1879, 247; f. 1882, 290.

F. Muck[1]) nimmt für die Auffindung der in wesentlichen Eigenschaften ganz verschiedenen *Hydrate des Eisenoxyds* und den daraus erhaltenen *wasserfreien Oxyden* die Priorität in Anspruch, da Er schon im Jahre 1867 in der Hauptsache dieselben Beobachtungen wie Tommasi[2]) gemacht und veröffentlicht habe[3]).

G. Rousseau und J. Bernheim[4]) haben auf trockenem Wege krystallisirte *Eisenhydroxyde* dargestellt. Fremy[5]) hat gezeigt, dafs man durch starkes Glühen einer Mischung von Eisenoxyd und Salpeter eine amorphe, grünliche Masse erhält, in welcher man, wie Mallard[6]) bestätigt hat, das Vorhandensein eines *Alkaliferrits* annehmen kann. Bei Ihren Versuchen, eine solche Verbindung krystallisirt zu erhalten, haben Sie Eisenoxyd, und da Sie hierbei keine befriedigende Resultate erhielten, Eisenhydroxyd mit kaustischem Natron erhitzt. Unter diesen Bedingungen bilden sich einzelne Verbindungen, in welchen der gröfsere Theil des Natrons des Ferrits durch Wasser ersetzt ist. Durch Anwendung von Kochsalz und Soda, an Stelle des Natronhydrats, erhielten Sie ein neues Hydrat. Sie haben ferner erkannt, dafs die krystallinischen Blättchen, die man bei der Calcination des Eisenvitriols mit Kochsalz erhält, nicht dem *Eisenglanz*, sondern einem *Eisenhydrat* entsprechen, das kleine Mengen von Natrium einschliefst. Das durch Erhitzen mit Natronhydrat über der Bunsenlampe erhaltene, wasserhaltige *Ferrit*, $20\,Fe_2O_3 . 32\,H_2O . 3\,Na_2O$, krystallisirt bald in Nadeln, bald in Blättchen und löst sich leicht in Säuren; es beginnt oberhalb 120° Wasser zu verlieren, bei 150° hat der Gewichtsverlust 9,54 Proc. erreicht, zwischen 250 bis 300° verliert es noch 3,7 Proc., den Rest bei der Rothgluth. Erhitzt man die Mischung von Eisenhydroxyd und Natronhydrat in einem Gasofen, so erhält man violettrothe Blättchen eines Hydrats, $Fe_2O_3 . H_2O$, in welchem etwa $^1/_{12}$ des Wassers durch Na_2O ersetzt ist. Beim Erhitzen des Eisenhydroxyds mit Kochsalz und Soda in Orange-

---

[1]) Chemik. Ztg. 1888, Nr. 54. — [2]) Dieser Bericht, S. 574. — [3]) JB. f. 1867, 287. — [4]) Compt. rend. **106**, 1530. — [5]) J. pr. Chem. [1] **26**, 108. — [6]) In den JB. nicht übergegangen.

rothgluth bis zur Verflüchtigung des gröfsten Theiles des Chlornatriums, erhält man schwarze Krystalle, die man durch Schlämmen von einigen braunrothen Blättchen trennt. Die Krystalle sind leicht löslich in Salzsäure, ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $5 Fe_2O_3 . 7 H_2O$ oder $2 Fe_2O_3 . 3 H_2O$. Die durch Glühen von Eisenvitriol mit Kochsalz erhaltenen Blättchen haben nach Ihnen die Zusammensetzung $2 Fe_2O_3 . H_2O$, worin auch wieder $^1/_{10}$ Aequivalent des Wassers durch Na_2O ersetzt ist. — Dieselben[1]) haben auch die Einwirkung des *Kaliumhydroxyds auf Eisenhydroxyde* untersucht und constatirt, dafs unter diesen Bedingungen das Kali sich nicht mit dem Eisenoxydhydrat verbindet. Durch Ihre[2]) Versuche über das Baryumferrat veranlafst, hatten Sie auch das Verhalten des nach der Methode von Fremy[3]) bereiteten, *eisensauren Kali's* untersucht und constatirt, dafs sich dasselbe plötzlich unter lebhafter Entwickelung von Sauerstoff in *Kaliumferrit* umwandelt, wenn es in schmelzendes Kalihydrat oder Chlorkalium eingetragen wird. Fährt man mit dem Erhitzen bis zur Rothgluth fort, so bemerkt man keine Veränderung im Aussehen des Ferrits, wenn man reines Kalihydrat als Schmelzmittel angewandt hat. Bei einem Gemenge von Kalihydrat und Chlorkalium verwandelt sich das Ferrit bald in kleine, röthliche Krystalle von einer analogen Zusammensetzung, wie die oben beschriebenen natronhaltigen Ferrihydrate. Statt des Kaliumferrats kann man sich auch des nach Mitscherlich[4]) durch Glühen von Ferrokaliumoxalat erhaltenen Kaliumferrits bedienen, welches dieselben rothbraunen Krystalle giebt, wenn man es entweder in reinem Chlorkalium, oder in einem Gemenge von Chlorkalium und Kalihydrat im Schmelzen erhält. Etwas gröfsere Krystalle gewinnt man, wenn man statt des amorphen Ferrits von Mitscherlich[4]), den nach der Methode von Salm-Horstmar[5]) durch Erhitzen von Eisenhydroxyd mit schmelzendem Kalicarbonat erhaltenen, halbkrystallisirten Kalium-

---

1) Compt. rend. 107, 240. — 2) Dieser Bericht, S. 577. — 3) J. pr. Chem. [1] 26, 108. — 4) Mitscherlich, Lehrbuch, Berlin 1835, 2, 2, 21. — 5) JB. f. 1852, 400.

ferrit verwendet. Die Zusammensetzung der Krystalle schwankt zwischen 84,67 bis 86,34 Proc. Fe_2O_3, 10,94 bis 10,82 Proc. H_2O und 3,95 bis 3,01 Proc. K_2O. Sie lösen sich vor dem Glühen leicht in Mineralsäuren; zwischen 150 und 160° verlieren sie 5,08 Proc., bei 300° weitere 3,45 Proc. und den Rest bei der Rothgluth. Beim Calciniren von Eisenvitriol mit Chlorkalium gelang es Ihnen, die zwei äufsersten Grenzfälle der Hydrirung des *Ferrits* zu erhalten. Beim ersten Versuch wurde die Mischung eine halbe Stunde zur mittleren Rothgluth erhitzt, die geschmolzene Masse auf ein Eisenblech ausgegossen und mit heifsem Wasser ausgezogen. So erhält man glänzende Blättchen von der Zusammensetzung des durch Schmelzen des Ferrits mit Chlorkalium erhaltenen Hydrats. Beim zweiten Versuch, bei welchem die Einwirkung der Hitze eine Stunde lang bis zur vollständigen Verflüchtigung des Chlorids angedauert hatte, wurden Krystalle erhalten, welche 97,2 Proc. Fe_2O_3, 1,47 Proc. H_2O und 1,08 Proc. K_2O enthielten, und bei noch länger andauernder Einwirkung der Wärme wird man ohne Zweifel zu reinem *Eisenoxyd* gelangen.

Dieselben [1]) haben zur weiteren Feststellung der Analogie zwischen *Manganaten* und *Ferraten* das Verhalten der letzteren bei höherer Temperatur untersucht. Bekanntlich werden die alkalischen Manganate, wenn man sie bei Gegenwart der entsprechenden Chloralkalimetalle glüht, in krystallisirte Manganite umgewandelt [2]). Um ein möglicherweise analoges Verhalten bei den Ferraten zu constatiren, haben Sie zwischen 800 und 1300° eine Mischung von *Baryumferrat* mit Chlor- oder Brombaryum erhitzt. Die ersten Versuche scheiterten stets. So oft Sie das Baryumferrat in das schmelzende Salz eintrugen, trat eine so heftige Entwickelung von Sauerstoff ein, dafs ein Theil der geschmolzenen Masse herausgeschleudert wurde. Setzt man jedoch dem Ferrat eine hinreichende Menge von Baryt hinzu, um ein vorübergehendes Freiwerden von Eisensäure zu verhindern, so verwandelt sich das Ferrat nach und nach in Ferrit und freien

[1]) Compt. rend. 106, 1726. — [2]) JB. f. 1885, 413, 416.

Sauerstoff. Sie schmolzen z. B. 15 g einer Mischung von C
und Brombaryum mit 5 g kaustischem Baryt zusammen, t
in die homogen gewordene Schmelze circa 3 g Baryumferra
und erhitzten bei bedecktem Tiegel noch mehrere Stunden
der Bunsen'schen Lampe. Nach dem Ausziehen mit koche
Wasser blieben kleine, schwarzbraune Krystalle von *Baryum*
zurück. Die Krystalle sind gröfser und zahlreicher, wenn
die vorhergehende Mischung stärker und länger in einem
erhitzt. Das Baryumferrat wird daher durch die Wärme nach
sehr verschiedenen Richtungen zersetzt. Beim Eintragen i
neutrales Schmelzmittel zersetzt es sich sofort in Eisen
Sauerstoff und Baryt. Bei Gegenwart eines grofsen Uebersch
von Baryt in dem Schmelzmittel ändert sich jedoch der
der Reaction vollständig; das Ferrat zersetzt sich jetzt
progressiv in freien Sauerstoff und krystallisirtes Baryum
Es ist bei diesen Versuchen wesentlich, ein möglichst carb
freies Baryumferrat anzuwenden, indem der kohlensaure
gleichfalls krystallisirt, und sich dann nicht mehr von
Baryumferrit trennen läfst.

Nach G. Zirnité [1]) wird beim Hindurchblasen eines krä
Luftstromes durch eine concentrirte etwa 34 Proc. NaOH
tende heifse Natronlauge, die sich in einem eisernen G
befindet, oder in welcher Eisenoxydhydrat fein vertheilt ist
der Natronlauge eine bedeutende Menge Eisen aufgenom
ohne dafs sie sich färbt. Die wasserhelle Lauge bleibt be
wöhnlicher Temperatur mehrere Tage lang klar, dann fär
sich gelb und später roth durch ausgeschiedenes Eisenoxydhy
Beim Verdünnen mit Wasser tritt rasche Ausscheidung des E
ein. Mit Schwefelwasserstoff entsteht in der wasserhellen L
lösung erst eine tief kirschrothe Färbung und später ein
schwarzer Niederschlag einer *Doppelverbindung von Schwefe*
mit Schwefelnatrium. Vielleicht befindet sich in der hellen L
das Eisen in Form von *übereisensaurem Natron*, das durch
Schwefelwasserstoff zunächst zu eisensaurem Natron reducirt

[1]) Chemik. Zeitg. 12, 355; Ber. (Ausz.) 1888, 513.

F. Jeremin [1]) hat die *Einwirkung der Schwefelsäure auf die schwefelsauren Salze des Eisens und Aluminiums* näher untersucht. Die Versuche wurden derart ausgeführt, dafs in einen Scheidetrichter, in dessen Hahn ein Filter aus Glaswolle angebracht war, eine bestimmte Menge, z. B. der *Eisenoxydulsulfatlösung*, und dazu aus einer Bürette concentrirte Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,83) gegossen wurde. Am folgenden Tage wurde von dem entstandenen Niederschlage die Flüssigkeit abgesogen, indem gleichzeitig durch den Scheidetrichter ein trockener Luftstrom geleitet wurde. Im Filtrat wurde das Eisen bestimmt, woraus dann die Menge des erhaltenen Niederschlages berechnet werden konnte. Es ergab sich hierbei, dafs die Menge des Niederschlages am gröfsten war, wenn gleiche Mengen der Eisensulfatlösung und der Schwefelsäure zusammengebracht wurden. Bezüglich der Concentration der Eisenlösung zeigte sich, dafs durch eine und dieselbe Menge Schwefelsäure desto mehr Eisensulfat gefällt wird, je concentrirter die angewandte Lösung desselben ist. Die Zusammensetzung des Niederschlages entsprach der Formel $FeSO_4 . H_2O$, d. h. derjenigen des sich als weifses Pulver auch durch Alkohol leicht abscheidenden Salzes, wenn auf 5 ccm der Eisenlösung 5, 10 und 15 ccm der Schwefelsäure angewandt werden. Wenn aber 20 ccm und mehr Schwefelsäure und namentlich schnell zugegossen wurden, so entstand ein flockiger Niederschlag mit grünlichem Schimmer und glänzenden Kryställchen von der Formel $FeSO_4 . 5 H_2SO_4 . 5 H_2O$, der sich durch besondere Unbeständigkeit auszeichnet. Ganz entgegengesetzt wirkt Schwefelsäure auf *Aluminiumsulfatlösungen*. Minimale Mengen von Schwefelsäure, die Eisensulfat unverändert lassen, geben in einer Lösung von Aluminiumsulfat schon einen reichlichen Niederschlag, aber diese leichte Fällbarkeit geht nur bis zu dem Moment, wenn auf 5 ccm der Salzlösung nicht mehr als 1,5 ccm Schwefelsäure kamen. Bei gröfseren Mengen Schwefelsäure wird immer

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1888, 590; Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1888 [1] 68. Im Chem. Centr. 1888, 1166, woselbst auch über diese Arbeit kurz berichtet wird, ist der Name des Verfassers Th. A. Eremin angegeben.

weniger Aluminiumsulfat gefällt, und bei 20 ccm Säure war kaum noch eine Trübung wahrzunehmen. Aus je 5 ccm der Lösung und der Säure wurde ein Niederschlag von der Zusammensetzung $Al_2(SO_4)_3 . 2 H_2SO_4 . 10 H_2O$ erhalten; bei nur 0,3 ccm der Säure auf 5 ccm der Lösung entstand der Niederschlag $Al_2(SO_4)_3 . 22 H_2O$. Dieses verschiedene Verhalten könnte man zu einer bequemen Trennung der beiden Salze benutzen, wenn nicht das Aluminiumsulfat beim Ausfallen auch etwas Eisensalz mit sich reifsen würde.

G. Link[1]) hat einige von G. Steinmann in Chile gesammelte *Eisensulfate* näher untersucht, welche sich theils als neue Verbindungen erwiesen, theils zur Berichtigung älterer Angaben führten. 1. *Coquimbit* krystallisirt rhomboëdrisch - hemiëdrisch, nicht hexagonal-holoëdrisch. 2. *Copiapit*, $2 FeO_2H . 7 Fe_2(SO_4)_3 . 9 H_2O$, ist monosymmetrisch, $\beta = 71^0 56'$; $a:b:c = 0,4791:1:0,9759$. 3. *Quenstedit* zeigt kleine, röthlich violette, gypsähnliche Blättchen von der Zusammensetzung $2 FeO_2H . 8 Fe_2S_3O_{12} . 10 H_2O$; monosymmetrisch, $\beta = 77^0 58'$; $a:b:c = 0,3942:1:0,7106$. 4. *Bückingit* bildet dunkelbraune, dicktafelförmige, asymmetrische Krystalle, $\alpha = 116^0 2'$; $\beta = 94^0 41'$; γ $80^0 8'$; $a:b:c = 0,9682:1:2,6329$; Zusammensetzung $2 Fe_2(SO_4)_3 . 2 H_2SO_4 . 7 FeSO_4 . 50 H_2O$. 5. *Stypticit* stellt cylindrische, radialstrahlige, wurmartig gekrümmte, seidenglänzende Aggregate von gelbgrüner Farbe vor. Zusammensetzung $2 FeO_2H . 2 Fe_2S_3O_{12} . 27 H_2O$; wahrscheinlich monosymmetrisch. 6. *Halotrichit*, langfaserige, weifse bis schwarzgrünliche Aggregate, besitzt die Formel $2 FeSO_4 . 3 Al_2S_3O_{12} . 70 H_2O$; die Fasern sind wahrscheinlich asymmetrisch.

A. Frenzel[2]) hat in einer Partie *Copiapit* von Valparaiso breitblätterige, radial stengelige Aggregate eines glasglänzenden, kastanienbraunen Minerals aufgefunden, das aus einem neuen *Eisensulfat* bestand und von Ihm *Hohmannit* genannt wurde. Es enthielt 40,05 Proc. Fe_2O_3, 33,38 Proc. SO_3 und 29,63 Proc. H_2O,

---

[1]) Jahrb. d. Mineral. 1888, 213; Chem. Centr. 1888, 1014 (Ausz.). — [2]) Tschermak's mineral. u. petrogr. Mitth. 9, 397; Chem. Centr. 1888, 492 (Ausz.).

entsprechend der Formel $2 Fe_2O_3 . 3 SO_3 . 13 H_2O$. Härte 3°, Dichte 2,24. Der Strich ist ockergelb; es wandelt sich an der Luft ziemlich schnell in eine weiche, ockergelbe Masse um, löst sich nicht in Wasser, aber in verdünnter Salzsäure; an trockener Luft verliert es einen Theil seines Wassers. In demselben *Copiapit* findet sich noch ein zweites, aber gelbrothes, winzigste Krystalle bildendes *Eisensulfat* von citrongelbem Strich, der Dichte 2,11 und der Zusammensetzung 37,26 Proc. Fe_2O_3; 35,58 Proc. SO_3 und 27,62 Proc. H_2O, welche der Formel $Fe_2O_3 . 2 SO_3 . 7 H_2O$ entspricht, und von Ihm *Amarantit* genannt wurde. Eine neue[1]) Analyse des *Hohmannits* ergab, dafs demselben die gleiche Zusammensetzung wie dem Amarantit zukommt. Eine von E. A. Wülfing[2]) ausgeführte optische Untersuchung ergab: *Hohmannit* krystallisirt asymmetrisch in Säulen, die mit einer zu ihrer Axe senkrecht stehenden Fläche endigen. Spaltbarkeit nach Längs- und Querfläche mit einem Winkel von 61° 18′, nach ersterer vollkommen spaltbar, Pleochroïsmus kräftig messinggelb bis braungelb. Winkel der optischen Axen in Luft etwa 66°, Dispersion stark, $\rho < v$; Charakter der Doppelbrechung negativ. *Amarantit* ist gleichfalls asymmetrisch, krystallographisch und optisch dem Hohmannit sehr nahestehend. Er unterscheidet sich jedoch im äufseren Habitus und vor allem dadurch von dem Hohmannit, dafs dieser sich beim Erhitzen auf 40 bis 50° nicht verändert, während jener sich rasch trübt.

Nach L. Pesci[3]) findet die Einwirkung des *Kaliumnitrits auf Eisenchloridlösungen* unter Abscheidung von Eisenhydroxyd nach der Gleichung: $Fe_2Cl_6 + 6 KNO_2 + 2 H_2O = Fe_2O_2(OH)_2 + 6 KCl + 2 HNO_3 + 4 NO$ statt, indem sich wahrscheinlich zuerst *Ferrinitrit* bildet, das aber durch Wasser in salpetrige Säure und Eisenhydroxyd zersetzt wird, während die salpetrige Säure in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt. Das auf diese Weise erhaltene Eisenhydroxyd ist frei von Chlor, Salpetersäure und salpetriger Säure, ist in Wasser löslich und verhält sich in

---

[1]) Tschermak's mineral. u. petrogr. Mitth. 9, 423; Chem. Centr. 1888, 493 (Ausz.). — [2]) Tschermak's mineral. u. petrogr. Mitth. 9, 397; Chem. Centr. 1888, 492 (Ausz.). — [3]) Ann. chim. farm. [4] 7, 305; Gazz. chim. ital. 18, 183.

dieser Lösung wie dialysirtes Eisenoxyd. Alkalien, verdünnte Säuren, Sulfate coaguliren die Lösung. Beim Kochen fällt ein braunrother Niederschlag, der sich in der Kälte wieder löst. Wendet man statt Kaliumnitrit salpetrigsaures Silber an, so resultirt eine weniger gefärbte Lösung, die beim auffallenden Licht trüber erscheint. Dieselbe lässt sich nicht aufbewahren und zersetzt sich unter Abscheidung von normalem Eisenhydroxyd.

L. F. Nilsson und O. Petterson[1]) haben die Dampfdichte des *Eisenchlorürs* und der *Chromchloride* bestimmt. Sie finden, in Uebereinstimmung mit Victor Meyer[2]), dafs bei sehr hohen Temperaturen dem Eisenchlorür die Molekularformel $FeCl_2$ zukommt. Die gefundene Dampfdichte ist 4,34 zwischen 1300 bis 1400°, 4,29 zwischen 1400 bis 1500°; die für die Formel $FeCl_2$ berechnete 4,375. Bezüglich der Chromchloride fanden Sie für das *Chromsesquichlorid* die Dichten 6,13 bei 1065°; 5,51 bei 1191°; 5,42 bei 1277°; 4,82 bei 1347°; 5,67 zwischen 1100 bis 1200°; 5,17 zwischen 1250 und 1350°; 4,58 zwischen 1350 und 1400°. Die für die Formel $CrCl_3$ berechnete Dichte ist 5,47. Das aus dem Trichlorid durch Erhitzen im Wasserstoffstrome bereitete *Chromchlorür* ist das am wenigsten flüchtige von allen von Ihnen untersuchten Metallchloriden. Seine Dampfdichte ist 7,80 zwischen 1300 und 1400°; 7,27 zwischen 1400 und 1500°; 6,22 zwischen 1500 und 1600°. Die von der Formel $CrCl_2$ verlangte Dichte ist 4,256. Die gefundene Dichte ist daher immer noch erheblich grösser als die theoretische, doch zeigt die continuirliche Verminderung der Dichte mit Zunahme der Wärme, dass es sich wie das Eisenchlorür verhalten wird, und dass die bis jetzt erzeugte Hitze nur noch nicht stark genug war, um es in den normalen Zustand überzuführen.

G. Neumann[3]) hat eine Reihe von Doppelsalzen der Sesquichloride mit anderen Metallchloriden dargestellt. *Doppelsalze des Eisenchlorids*[4]). Zur Darstellung derselben wird in die heifse

[1]) Compt. rend. 107, 529. — [2]) JB. f. 1884, 57. — [3]) Ann. Chem. 244, 329. — [4]) Vgl. Fritzsche, J. pr. Chem. [1] 18, 483; Genth, JB. f. 1857, 224; Hensgen, JB. f. 1878, 214.

Lösung von viel Eisenchlorid in rauchender Salzsäure das Chlorid des Metalls, dessen Doppelsalz man erhalten will, eingetragen, und dieselbe danach durch Glaswolle filtrirt, worauf beim Erkalten die gewünschte Verbindung sofort schön heraus krystallisirt. Er erhielt auf diese Weise die *Doppelsalze des Eisenchlorids mit Chlorkalium*, *Chlorammonium*, *Chlorrubidium*, *Chlormagnesium*, *Chlorberyllium*. Die drei ersteren Salze sind nach der allgemeinen Formel $4\,\overset{I}{R}Cl\,.\,Fe_2Cl_6\,.\,2\,H_2O$, die beiden letzteren nach $2\,\overset{II}{R}Cl_2\,.\,Fe_2Cl_6\,.\,2\,H_2O$ zusammengesetzt. Diese Verbindungen sind schön, wenn auch theilweise klein krystallisirt; sie bilden scheinbar dem regulären System angehörende Krystalle (Octaëder oder Rhombendodecaëder) von rothbrauner, granatrother oder gelber Farbe; sie sind sämmtlich mehr oder minder hygroskopisch und zersetzen sich beim Auflösen in Wasser. — Doppelsalze mit den Chloriden von Natrium, Lithium, Baryum, Strontium, Calcium, Zink, Cadmium, Blei, Silber, Mangan vermochte Er nicht zu erhalten. Auch bezüglich des von Lefort[1]) untersuchten *Eisenchlorürchlorids*, $FeCl_2\,.\,Fe_2Cl_6\,.\,18\,H_2O$, waren Seine Bemühungen zur Darstellung ohne Erfolg. — *Doppelsalze des Chromchlorids*[2]). Diese Doppelsalze, die schon durch sehr minimale Mengen Wasser zersetzt werden, lassen sich nicht nach der oben erwähnten Methode erhalten. Zu ihrer Darstellung wird wasserfreies Chromchlorid in 96 bis 97 procentigem Alkohol gelöst und mit einer verhältnifsmäfsig kleinen Menge des Alkalichlorids, während Salzsäure in die Lösung geleitet wird, am Rückflusskühler gekocht, bis das Destillat der erkalteten Mutterlauge mit entwässertem Kupfervitriol eine schwache Blaufärbung hervorruft. Man unterbricht dann die Operation und läfst erkalten, worauf sich die Verbindung als violettes Krystallmehl abscheidet. Auf diese Weise gelang es Ihm, die *Doppelsalze des Chromchlorids mit Chlorkalium, Chlorrubidium, Chlorammonium, Chlormagnesium und Chlorberyllium* darzustellen. Verbindungen mit den Chloriden von Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Baryum, Zink und Cad-

---

[1]) JB. f. 1869, 267. — [2]) Vgl. Godefroy, JB. f. 1884, 402; St. Claire Deville, JB. f. 1856, 376.

mium konnten dagegen nicht erhalten werden. Auch diese Doppelsalze sind nach der allgemeinen Formel $4\,RCl\,.\,Cr_2Cl_6\,.\,2\,H_2O$ zusammengesetzt. Diese Salze sind, im Widerspruch mit der Angabe von Godefroy[1]), sämmtlich pfirsichblüthfarben gefärbt; die Krystallformen sind unter dem Mikroskop schwer zu erkennen; wahrscheinlich gehören sie dem regulären System an. *Doppelsalze des Aluminiumchlorids* nach der obigen Methode zu erhalten, hatte nur geringen Erfolg. Einmal gelang es beim *Kaliumchlorid*, prachtvoll diamantglänzende, zerfliefsliche Octaëder zu erhalten, welche nach der Formel $4\,RCl\,.\,Al_2\,Cl_6\,.\,2\,H_2O$ zusammengesetzt waren. Wiederholte neue Versuche, dieses Salz zu erhalten, blieben jedoch ohne Resultat. *Doppelsalze des Thalliumchlorids* erhält man am bequemsten, wenn man reines Thalliumoxyd und das betreffende Alkalichlorid in concentrirter Salzsäure auflöst und während des Erwärmens, um eventuell gebildetes Thallochlorid zu oxydiren, Chlor in die Lösung leitet, sowie das Ganze heifs durch Glaswolle filtrirt. Bei genügender Concentration scheidet sich so das gewünschte Doppelsalz aus. Dargestellt wurden die *Doppelsalze des Kaliums*, *Rubidiums*, *Ammoniums* und *Berylliums*. Für das *Kalium- und Ammoniumdoppelsalz* fand Er in Uebereinstimmung mit Rammelsberg[2]) die Formel $6\,RCl\,.\,Tl_2\,Cl_6\,.\,4\,H_2O$. Es sind ziemlich stark glänzende, grofse Krystalle des tetragonalen Systems. Ein zweites von Rammelsberg[3]) erwähntes *Kaliumchloriddoppelsalz*, $4\,RCl\,.\,Tl_2\,Cl_6\,.\,6\,H_2O$, konnte Er nicht erhalten. Das *Rubidium-* und *Berylliumsalz* sind wasserfrei und nach der Formel $6\,RbCl\,.\,Tl_2Cl_6$ resp. $3\,BeCl_2\,.\,Tl_2\,Cl_6$ zusammengesetzt, auch ein *Ammoniumdoppelsalz* konnte wasserfrei von analoger Formel erhalten werden. Die wasserfreien Salze bestehen aus dünnen Tafeln von rhombischer Form. In Wasser lösen sie sich leicht unter Zersetzung. Mit Ausnahme des hygroskopischen Berylliumsalzes sind sie einige Zeit lang luftbeständig, werden jedoch bei längerem Stehen matt und trübe. Von *Verbindungen des Thallichlorids mit Thallo-*

---

[1]) JB. f. 1870, 356. — [2]) JB. f. 1882, 269. — [3]) Vgl. Werther, JB. f. 1864, 247.

lorid hat Er $2TlCl.Tl_2Cl_6$ und $6TlCl.Tl_2Cl_6$ dargestellt. Salze, denen $Tl_2Cl_6 : TlCl$ im Verhältnifs 3 : 4 und 15 : 1 stehen[1]), nnte Er nicht erhalten.

H. N. Warren[2]) schlofs aus der Thatsache, dafs bei der lvanischen Lösung von *schwefelhaltigem Eisen* Eisenmonosulfid f der Elektrode hinterbleibt, dafs in dem schwefelhaltigen sen nicht eine schwefelärmere Eisenverbindung, sondern dafs *sensulfür* in der übrigen Eisenmasse vertheilt vorhanden [3]).

J. B. Mackintosh[4]) hat die von Wharton[5]) in der Sohle es Schachtofens, in welchem gerösteter, *nickelhaltiger Pyrrhotit* schmolzen wurde, beobachteten kleinen Krystalle ebenfalls her untersucht, und die Angaben von Wharton bestätigt. e Krystalle bestehen im Wesentlichen aus einem *Subsulfür* des *sens* und *Nickels* von der Form R_6S, worin R = Fe und Ni Verhältnifs 4 : 2 sich befinden.

Ernest Saint Edme[6]) hat frühere Angaben über die *ssivität des Eisens und Nickels* vervollständigt. Das in Platten erhaltende *Nickel* des Handels ist ohne weiteres passiv in wöhnlicher Salpetersäure. Das *Eisen*, das von gewöhnlicher lpetersäure voll angegriffen wird, wird passiv in Berührung t Nickel. *Stahl* zeigt beim Einführen in die Salpetersäure en Strom, herrührend von einer Einwirkung von unendlich einer Dauer. Beim *Nickel* ist die Passivität eine augenblickhe. Führt man Stahl und Nickel zugleich in die Säure ein, läfst sich kein Strom mehr wahrnehmen. Das stickstoffhaltige sen ist wie alle Arten von Kohlenstoffeisen passiv, jedoch nach r Reduction im Wasserstoff nicht mehr. Das Nickel giebt ar beim Erhitzen im Wasserstoff etwas Ammoniak und nimmt ne schöne, silberweifse Farbe an, bleibt jedoch passiv.

F. W. Clarke[7]) hat über einige *Nickelerze* von *Oregon*

---

[1]) Vgl. Werther, JB. f. 1864, 247. — [2]) Chem. News 58, 177. — Bezüglich einer Entgegnung von Clarence L. Speyers und einer Eriderung von H. N. Warren siehe Chem News. 58, 243 u. 255. — [4]) Chem. ews 58, 200. — [5]) JB. f. 1870, 343. — [6]) Compt. rend. 106, 1079. —) Sill. Am. J. [3] 35, 483.

Mittheilungen gemacht. Die zu Riddle und Douglas County, Oregon, vorkommenden Nickelerze sind mit den *Garnieriten* und *Noumeaiten* von Neucaledonien, sowie mit den *Genthiten* von Webster, Nordcarolina, identisch, und stellen jedenfalls Gemenge verschiedener *Nickelsilicate* vor, die aufserdem mit Eisenoxyd und Quarz so innig vermengt sind, dafs sich nur schwer für die Analyse taugliches Material beschaffen läfst. Sie kommen entweder oberflächlich vor, oder bilden wenig tiefliegende Lagen von 1 bis 9 m Mächtigkeit. Die an allen drei Fundorten angetroffene Verbindung der Nickelerze mit *Peridotit* (Olivinfels) im Verein mit einer von S. Diller ausgeführten mikroskopischen Analyse zeigen, dass das Nickel dem gewöhnlich stark serpentinhaltigen *Olivin* entstammt.

P. H. Walker[1]) hat den *Genthit* von Webster, Jackson County, Nordcarolina, analysirt. Er zeigt eine amorphe, hellapfelgrüne, durchsichtige, fettige Masse vom spec. Gewicht 2,53 und der Härte 2,5.

SiO_2	NiO	MgO	H_2O	Fe_2O_3
55,38	17,84	15,62	11,77	0,56

J. A. Bachmann[2]) hat einen *nickelhaltigen Talk* von derselben Localität untersucht. Er besteht aus kleinen, glimmerartigen Schuppen von hellgelbgrüner Farbe, worin wenige braune Partikelchen und Körner von Quarz zerstreut sind. Spec. Gewicht 2,31.

SiO_2	NiO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	H_2O
53,91	15,91	19,39	1,46	2,65	6,30

G. Andrée[3]) untersuchte einige *ammoniakalische Nickelverbindungen*. Das *Nickelchlorür* bildet auf nassem Wege mit Ammoniak nur eine einzige Verbindung von der Zusammensetzung $NiCl_2 . 6NH_3$. Denselben Körper erhielt Erdmann[4]) in violetten Octaëdern, wenn Er einer Lösung von Nickelchlorür in Ammoniak Alkohol hinzufügte. Die Methode, welche darin besteht, die erhaltenen Krystalle bei gelinder Wärme in ihrer Mutterlauge durch einen andauernden Strom von Ammoniak wieder zu

[1]) Am. Chem. J. 10, 44. — [2]) Daselbst, S. 45. — [3]) Compt. rend. 106, 936. — [4]) J. pr. Chem. [1] 1, 266; 19, 445.

wodurch man beim Zink-, Cadmium- und Kupferchlorid
ungen der allgemeinen Form $MCl_2.5NH_3$ erhält, gelingt
eim Nickel, es entsteht hierbei nur $[NiCl_2.6NH_3]_2.H_2O$
hsichtigen, violetten Octaëdern. Dasselbe ammoniakalische
erhält man auch leicht, indem man in einer Lösung
mmonsalzes frisch gefälltes Nickelhydroxydul suspendirt und
lie abgekühlte Mischung einen Strom von Ammoniakgas
hgehen läfst. Eine Lösung von Nickelchlorür, der man
nd nach verdünntes Ammoniak in ungenügender Menge
gt, scheidet einen hellgrünen Niederschlag aus, welcher,
tem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet, die Zu-
setzung $NiCl_2.8NiO.13H_2O$ besitzt. — Während das
hlorür keine Verbindungen von der Zusammensetzung
NH_3 bildet, giebt das *Nickelsulfat* das Salz $[NiSO_4.5NH_3]_2$
wenn man einen Strom von Ammoniak durch eine ab-
e Lösung des Sulfats hindurchgehen läfst, und hierauf
bis zum Wiederlösen des zuerst gebildeten, voluminösen,
inischen Niederschlages erwärmt. Beim Erkalten erhält
rofse, hellviolette, sehr zerfliefsliche Nadeln von obiger
nensetzung. Aufser diesem existirt noch ein früher von Erd-
und Laurent beschriebenes *Sulfat* $4NH_3.NiSO_4.2H_2O$.
ferner ein *Ammoniumnickelsulfat* mit überschüssigem Am-
dargestellt, indem Er eine Mischung von 2 Aeq. Am-
sulfat mit 1 Aeq. Nickeloxydul, in wenig Wasser gelöst,
moniakgas in der Kälte sättigte und den entstandenen
inischen Niederschlag bei gelinder Wärme wieder löste,
eiden sich dann prachtvolle, blaue, rhombische Prismen
alzes, $NiSO_4.(NH_4)_2SO_4.6NH_3.3H_2O$, aus, welche an
ft sehr schnell unter Verlust von Ammoniak verwittern,
rch viel Wasser unter Abscheidung von Nickelhydroxydul
werden. Ein *ammoniakalisches Nickelnitrat* bereitet man
cht, indem man eine Mischung von Ammoniumnitrat und
xydul mit Ammoniakgas sättigt, oder krystallisirtes Nickel-
n einem Ueberschufs von abgekühltem Ammoniak auflöst;
ecantirt von dem zuerst gebildeten Niederschlag ab und
die Mutterlauge mit Ammoniakgas, löst den Niederschlag

und läfst absitzen. In beiden Fällen erhält man die Verbindun $[Ni(NO_3)_2 . 6 NH_3]_2 . 3 H_2O$. Das von Erdmann [1]) beschriebene Nitrat konnte Er nicht erhalten; es scheint, dafs wie beim Cad miumnitrat, nur ein einziges Nickelnitrat-Ammoniak existirt.

H. Baubigny [2]) besprach auf Grund Seiner [3]) früheren Unter suchungen über die Einwirkung des *Schwefelwasserstoffs au Kobalt- und Nickellösungen* die von Delffs [4]) angegebene Me thode, um Kobalt oder Nickel rein abzuscheiden. In neutrale oder essigsaurer Lösung werden durch Schwefelwasserstoff di beiden Körper gefällt. Säuert man jedoch mit Schwefelsäure an so wird das bei 0° mit Schwefelwasserstoff gesättigte Nickelsal bei 100° in Nickelsulfür umgewandelt, unter Bedingungen, nach welchen das Kobaltsalz sich nicht mehr zersetzt. Als Gleich gewichtscoëfficient bezeichnet Er die Zahl, welche das Verhältnif des Gewichtes der freien Schwefelsäure zu der Schwefelsäure de in Lösung befindlichen Sulfats angiebt, wenn dieses Verhältnifs ei derartiges ist, dafs der Schwefelwasserstoff nicht mehr auf da Salz einwirkt. Für das Nickelsulfat ist dieser Werth ungefähr 5 für das Kobaltsulfat nur 2,5 bei einem Salzgehalt von 2 bis 8 im Liter. Bezeichnet daher in einer Mischung der beiden Salze *a* das Gewicht der im angewandten Kobaltsulfat enthaltene Säure, *b* dasjenige der Säure des Nickelsulfats, so wird das den Gleichgewichtscoëfficienten des Systems entsprechende Gewicht M der freien Schwefelsäure durch die Gleichung wiedergegeben $M = a . 2{,}5 + 5 b$. Es sollte daher für jedes Gewicht $M_,$ an freier Säure in der Lösung, welches kleiner ist als M, aber gröfser als $M_{,,}$ (wenn $M_{,,} = [a + b] . 2{,}5$), das Nickel allein al Sulfür sich abscheiden. Die Erfahrung lehrt jedoch, dafs dem nicht so ist, sondern dafs das ausgefällte Nickelsulfür beträcht liche Mengen von Kobalt einschliefst. Es geht daraus hervor dafs man aus einer Mischung der Salze der beiden Metalle weder das Nickel, noch das Kobalt aus seinen Lösungen abscheiden kann. Die von Delffs vorgeschlagene Methode ist daher nicht zulässig.

---

[1]) Gmelin-Kraut, Handb., 6. Aufl. 3, 562. — [2]) Compt. rend. 106, 13 — [3]) JB. f. 1887, 478; f. 1882, 295. — [4]) JB. f. 1880, 1144.

P. Sabatier[1]) hat eine *Chlorwasserstoffverbindung des Kobaltchlorürs* dargestellt. Bekanntlich wird Kobaltchlorür aus seiner gesättigten, wässerigen Lösung gefällt, wenn man Salzsäure hinzufügt, und es lassen sich auf diese Weise wasserärmere Hydrate desselben erhalten. Die Löslichkeit des Salzes vermindert sich jedoch nicht in dem Maſse, in welchem die Säure wächst, sondern geht, wie bei dem Kupferchlorür, durch ein Minimum hindurch, wie dies folgende Beobachtungen zeigen:

	Dichte der Lösung	Salzsäure in Aequiv.	Kobaltchlorür
I.	1,397	0	7,77
II.	1,307	1,99	6,13
III.	1,256	9,16	3,29
IV.	1,290	12,41	4,57
V.	1,314	16,24	4,70

Die letztere Lösung, der Luft ausgesetzt, entwickelt Salzsäure und setzt blaue Nadeln des amethystblauen Kobaltchlorürhydrats ab. Man kann aus diesen Versuchen auf die Existenz eines Chlorhydrats schlieſsen, und in der That geben die erkalteten Lösungen einen pulverigen, hellblauen Niederschlag, der diese Verbindung zu sein scheint, sich aber beim Trocknen rasch zersetzt.

R. Engel[2]) bemerkte bezüglich des *Chlorhydrats des Kobaltchlorürs*, daſs Er[3]) gleichfalls die Einwirkung der Salzsäure auf Kobaltchlorür studirt habe, ohne jedoch selbst bei — 40° eine Chlorwasserverbindung isoliren zu können. Das von Sabatier (oben) beobachtete hellblaue Pulver ist ein *Hydrat*, nicht ein Chlorhydrat des Kobaltchlorürs.

H. Rössler[4]) besprach das für die keramische Industrie so wichtige Vorkommen von *Kobalterzen*. Die alten sächsischen und schwedischen genügen schon lange nicht mehr dem Bedarf, und so wird heutzutage wohl die gröſste Menge Kobalt aus dem neucaledonischen braunen *Manganeisenstein* gewonnen, welcher, getrennt von dem grünen Nickelerz, in groſsen Lagern gefunden

[1]) Compt. rend. **107**, 42. — [2]) Daselbst, S. 178. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 50, 98. — [4]) Dingl. pol. J. **267**, 518.

wird. Aber es giebt noch eine ganze Anzahl von anderen Mat rialien, welche Kobalt als Oxyd in grösserer oder kleinerer Men enthalten, wie z. B. ein in der spanischen Provinz *Leon* vorko mendes schwarzes *Kupfererz*. Ferner läſst sich in vielen *Brau steinen Kobalt* nachweisen; am ärmsten scheinen die Braunstei aus dem *Kaukasus* zu sein, sie enthalten nur 0,01 Proc., währe manche Sorten von der Lahn, aus dem Odenwald und Spess 0,1 bis 0,2, und manche spanische Braunsteine sogar 0,7 Pr enthalten. Besonders interessant ist das Vorkommen von koba haltigem Material bei *Imsbach* am Donnersberg in der *Pfalz*. findet sich dort im Porphyr eine etwa 1 m weite Spalte, welc mit einer mulmigen, aus Eisenoxyd und Manganoxyd bestehend Masse ausgefüllt ist, die einen Durchschnittsgehalt von 0,3 Pr Kobalt neben 0,1 Proc. Nickel und auſserdem noch einige P cente Kupfer und Blei zeigt. Eine groſse Anzahl von Eis sorten des Handels, mehr ausländische als deutsche, haben ein merklichen Gehalt an Kobalt und Nickel; desgleichen finden si in kupferhaltigen *Schwefelkiesen*, in dem Rohstein der Ma felder Kupferwerke Kobalt, die, wenn auch der Gehalt an Kob nur einige Hundertel bis Zehntel Procent beträgt, bei den groſs in Betracht kommenden Massen erhebliche Quantitäten Kob repräsentiren.

A. Gorgeu[1]) theilte einige Beobachtungen über das V halten mehrerer *Oxyde* und *Salze des Mangans* beim oxydirend Erhitzen mit. *Manganoxydul* giebt beim raschen und stark Erhitzen *Manganoxyduloxyd*; langsam u. z. derart geröstet, daſs Erglühen vermieden wird und dann bis zur Gewichtsconstanz dunkler Rothgluth erhalten, entsteht *Mangansesquioxyd*. Erhi man zwischen 200 bis 430°, so ist die Oxydation des bei hoh Temperatur erhaltenen Manganoxyduls eine sehr langsame, u scheint selbst nach 40 oder 50 Stunden nicht über das Mangan $MnO_2 . 4 MnO$, hinauszugehen. Die Oxydation des bei Rothglu dargestellten Monoxyds bei derselben Temperatur und währe derselben Zeit, giebt stets ein sauerstoffärmeres Oxyd als w

[1]) Compt. rend. 106, 703; Bull. soc. chim. [2] 49, 664.

das Sesquioxyd. Die Wirkung der Luft bei einer Temperatur von 200 bis 430° konnte nicht bei den unter 400° dargestellten Manganmonoxyden untersucht werden, weil dieselben pyrophorisch sind; die einen bei 240°, die anderen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die bei der Oxydation des Carbonats und des Oxalats gemachten Beobachtungen gestatten jedoch den Schlufs, dafs das unter 200° gebildete Manganoxydul in das Dioxyd umgewandelt werden kann. Die rothen Oxyde, selbst die, welche bei lebhafter Rothgluth entstanden sind, oxydiren sich an der Luft, nachdem man sie vorher fein gepulvert hatte. Die Absorption des Sauerstoffs beginnt bei einer um so niedrigeren Temperatur und ist um so rascher, je niederer die Temperatur bei der Bildung dieser Oxyde gewesen war. Die Dichte der leicht oxydablen Manganoxyduloxyde ist im Allgemeinen unter 4,70, die der schwieriger Sauerstoff absorbirenden höher als 4,80. Die Wirkung des Sauerstoffs auf die rothen Oxyde ist nicht von der Art, um eine merkbare Störung bei den Analysen zu verursachen, bei welchen das Mangan als Mn_3O_4 ermittelt wird. Denn bei dem bis zur Rothgluth erhitzten Oxyd ist eine Absorption von Sauerstoff während des Erkaltens beinahe Null. Das bei Dunkelrothgluth oder darüber gebildete *Mangansesquioxyd* erleidet keine Veränderung bei Temperaturen, welche unterhalb derjenigen liegen, die seine Umwandlung in das rothe Oxyd bedingt. Das natürliche *Manganoxydhydrat*, $Mn_2O_3 . H_2O$, oxydirt sich im Gegentheil leicht bei einer genügend lang auf 275 bis 295° gehaltenen Temperatur und geht in reines, wasserfreies Dioxyd über. Nur das bei niederer Temperatur gebildete Mangansesquioxyd ist daher fähig, sich höher zu oxydiren. Nachdem man so die Wirkung der Luft auf die drei Oxyde MnO, Mn_3O_4 und Mn_2O_3 kennt, ist es leicht, sich von den Producten Rechenschaft zu geben, welche beim Rösten des Carbonats, Oxalats, Acetats, Tartrats, Jodürs, Bromürs, Fluorürs und Chlorürs des Mangans entstehen. Es läfst sich nachweisen, dafs die mit jeder dieser Verbindungen, ausgenommen dem Chlorid, erhaltenen Oxyde mit denjenigen identisch sind, welche die bei der Zersetzungstemperatur des Salzes entstandenen Monoxyde unter den gleichen Be-

dingungen des Erhitzens bilden würden. — Das *Carbonat* und *Oxalat*, welche sich unter 220° zu zersetzen beginnen, hinterlassen, rasch erhitzt, ein rothes Oxyd als Rückstand, das langsam zur Dunkelrothgluth gebracht und auf dieser Temperatur bis zur Gewichtsconstanz erhalten, in Mangansesquioxyd übergeht; bei 270 bis 295° geröstet, wandeln sie sich langsam in Dioxyd um und zeigen dadurch, bis zu welcher Oxydationsstufe das bei niederer Temperatur gebildete Manganoxydul gelangen kann. Das *Acetat* und *Tartrat*, rasch erhitzt oder langsam zur Dunkelrothgluth gebracht, geben Mn_3O_4 oder Mn_2O_3; zwischen 250 und 430° bleibt das gebildete Oxyd bei dem *Manganit*, $3 MnO_2 . 2 MnO$, stehen. Es rührt dies davon her, dafs die Zersetzung dieser beiden Salze von einem Erglühen begleitet ist. Die *Halogenverbindungen des Mangans*, in feuchter Luft geschmolzen, geben krystallisirtes Sesquioxyd, $Mn_3O_4 = 2 MnO . MnO_2$. Innerhalb der geschmolzenen Masse bringt der Wasserdampf ein Oxychlorid hervor, das hierauf an der Luft gebildete Superoxyd sättigt sich mit Oxydul, und diese Verbindung scheidet sich in den Formen des *Hausmannits* ab. Röstet man die vier Halogenüre unterhalb der Rothgluth, d. h. vermeidet man das Schmelzen derselben, so sind die beobachteten Producte nicht mehr dieselben. Das gegen 250° zersetzbare *Jodür* bildet zuerst Sesquioxyd, das aber in Oxyd, wenn das Rösten bei Dunkelrothgluth beendet wird, oder in das Manganit, $3 MnO_2 . 2 MnO$, übergeht, wenn dieses unter 430° stattfindet. Das *Manganbromür* giebt zuerst rothes Oxyd, dann Sesquioxyd. Das *Manganfluorür* liefert nur Sesquioxyd. Das *Manganchlorür* wandelt sich bei sehr dunkler Rothgluth in gut krystallisirtes *Oxychlorid*, $2 MnCl_2 . Mn_2O_3$, um. Bei allen diesen langsamen Oxydationen bilden sich somit, ausser den vier bekannten Oxyden, MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4 und MnO_2, nur noch die Manganite $MnO_2 . 4 MnO$ und $3 MnO_2 . 2 MnO$.

Nach Demselben[1]) kann der natürlich vorkommende *Manganit*, $Mn_2O_3 . H_2O$, durch Erhitzen an der Luft bei 270 bis 310°

---

[1]) Compt. rend. **106**, 1101; Bull. soc. chim. [2] **49**, 753; Zeitschr. Kryst. **14**, 629 (Ausz.).

wasserfreies *Mangandioxyd* umgewandelt werden. Im fein-
pulverten Zustande geht diese Umwandlung schon im Laufe
n sieben Stunden von statten, bei den isolirten oder zu Gruppen
reinigten Krystallen ist sie natürlich langsamer. Die Producte
r Oxydation des Manganits haben den metallischen Glanz be-
hrt; der etwas violette Reflex der ursprünglichen Krystalle
t dem eisengrauen Aussehen der Pyrolusite Platz gemacht.
ie Zerreiblichkeit des erhaltenen Dioxyds ist viel gröfser als die
s Manganits, seine Härte 3 stimmt mit der zwischen 2,5 bis 3,5
hwankenden Härte der natürlichen Pyrolusite überein, auch seine
ichte 5,03 ist beinahe identisch mit der des Polianits und der
inahe wasserfreien Pyrolusite (5,05), sowie höher als die des Aus-
ngsminerals (4,39). Die Krystallform ist noch die gleiche wie
e des Manganits, sie entspricht den in der Natur vorkommenden
eichen und zerreiblichen Pyrolusiten. Es liegt daher eine
seudomorphose des Pyrolusits nach der Form des Manganits
r, oder mit anderen Worten, es ist die künstliche Darstellung
es *Pyrolusits* mit seinen Haupteigenschaften und der Form, in
er er gewöhnlich in der Natur vorkommt, erreicht worden. Es
heint diese Umwandlung des Manganits, der an und für sich
arm an Dioxyd ist, um zur Darstellung des Chlors dienen zu
önnen, in ein sauerstoffreicheres Product auch im Grofsen aus-
ihrbar zu sein. Die einzige Vorsicht, die man dabei zu nehmen
at, ist die, dafs man bei einer Temperatur operirt, bei welcher
as Wasser langsam ausgetrieben wird, weil sonst die Sauer-
offabsorption gehemmt wird. *Braunit*, *Hausmannit* und ver-
hiedene *Psilomelane* absorbiren beim Erhitzen auf 200 bis 425°
eine bemerkbare Menge Sauerstoff.

T. H. Thorpe und F. J. Hambly[1]) haben die Versuche
on Franke[2]), welcher bei der Zersetzung des *Dimanganhept-
xyds* neben Mangandioxyd und Mangantrioxyd ein blaues Gas
rhalten hat, das er für *Mangantetroxyd* hielt, wiederholt,
konnten aber nicht die geringste Wahrnehmung von dem Auf-
treten eines solchen blauen Gases machen. Dagegen gelang es

[1]) Chem. Soc. J. 53, 175. — [2]) JB. f. 1887, 499, 505.

Ihnen, das *Mangantrioxyd*, MnO_3, darzustellen. Die erste, Franke[1]) angegebene Methode, Einleiten von feuchter Kohlens auf die Oberfläche der Lösung des Kaliumpermanganats in centrirter Schwefelsäure, liefert nur äusserst wenig von di Product. Bessere Resultate gewährt die zweite Methode, wenn die schwefelsaure Permanganatlösung aus einem Scheidetri auf trockenes Natriumcarbonat tropfen läfst. Jeder Tropfe zeugt einen röthlichen Nebel, der von dem Kohlensäurest fortgeführt wird, und in einer kleinen, mit Glasscherben gefül sowie in einer Kältemischung befindlichen U-Röhre verdi werden kann. Die Kältemischung ist nöthig, um die Zerset des condensirten Products in Sauerstoff und Mangandioxy verhindern. (Das eigenthümliche Verhalten dieses Dampfes vermuthen, dafs er in Wirklichkeit aus einem äusserst fein theilten Körper besteht, der, wie die Nebel des Salmiaks des Schwefeltrioxyds, in der Luft schwebt, und wie die nannten Körper mit viel Luft oder Kohlensäure vermischt, d Wasser unabsorbirt hindurch geht.) Die U-Röhre ist mit e zweiten verbunden, welche verdünnte Schwefelsäure enthält wie die Flasche, in welcher das Natriumcarbonat sich befi von kaltem Wasser umgeben ist, um eine Erhöhung der Reacti wärme möglichst zu verhindern. Das fein vertheilte, die ro Nebel bildende Pulver, setzt sich auf den Glasstücken der r leren U-Röhre als eine röthliche, amorphe, zerfliessliche M ab, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam zers Auf dem Boden der Röhre, wo sich ein dichterer Niedersc bildet, erscheint es im reflectirten Lichte fast schwarz. Wasser zersetzt es sich nach der Gleichung $3MnO_3 +$ $= 2HMnO_4 + MnO_2$. Mit verdünnter Schwefelsäure gieb eine rothe Lösung, in welcher Mangan und Sauerstoff im hältniss 1 : 3 sich befindet; mit concentrirter Schwefels ferner eine Lösung von der gleichen Farbe, die man a beim Auflösen des Kaliumpermanganats in Vitriolöl er Mangantrioxyd liefert die Reaction des Ozons; es liegt jed

[1]) JB. f. 1887, 499, 505.

kein Beweis vor, dafs bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumpermanganat wirklich *Ozon* gebildet wird.

E. S. Dana und S. L. Penfield[1]) haben die Krystallform des *Polianits* näher bestimmt. Die Untersuchung zweier Handstücke eines sehr flächenreichen, fast kugelförmige Krystalle bildenden und eines anderen von prismatischem Habitus ergaben quadratisches System mit den Formen (210), (101), (321), (110), (111), (221), (201). Danach gehört der Polianit, MnO_2, zu der isomorphen Reihe Zinnstein, Rutil und Zirkon, wie dies besonders aus der Uebereinstimmung der Werthe der Verticalaxen und Pyramidenwinkel hervorgeht. Die Analyse ergab:

MnO	O	Fe_2O_3	SiO_2	Unlösl.	Wasser
80,81	18,16	0,16	0,36	0,16	0,28

Das specifische Gewicht wurde zu 4,992 bestimmt, die Härte schwankt zwischen 6 und 6,5.

P. H. Walker[2]) hat *Varvicit* in der Nähe der Blei- und Zinkgruben von Austinville, Wythe County, Virginia, untersucht. Er findet sich in Psilomelan und eisenhaltigem Thon eingebettet in strahlig angeordneten, faserigen Krystallen von braunschwarzer Farbe und Bruch, der Härte 1,5, sowie dem spec. Gewicht 3,27. Die Analyse ergab:

MnO_2	MnO	BaO	H_2O	SiO_2	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$
68,86	7,51	14,42	5,08	1,98	2,23

entsprechend der Formel $BaMn_9O_{18} . 3 H_2O$.

F. P. Dunnington[3]) gab auf Grund einer Reihe von Experimenten eine Erklärung über die Ablagerungen der *Manganerze*, wobei Er namentlich zu zeigen versuchte, dafs das *Mangansulfat* hierbei eine wichtige Rolle spiele. Bezüglich des Wie? mufs auf das Original verwiesen werden.

A. König[4]) machte Mittheilungen über ein neues Mineral von Franklin, N. J., für welches Er den Namen *Bementit* vorschlägt. Dasselbe kommt in hellgraugelben, sternförmigen, dem *Karpholith* oder *Pyrophyllit* gleichenden Massen, gemengt mit

---

[1]) Sill. Am. J. [3] **35**, 243. — [2]) Am. Chem. J. **10**, 41. — [3]) Sill. Am. J. [3] **36**, 175; Chem. News **58**, 312. — [4]) Philad. Acad. Proc. 1887, 310.

Calcit, vor. Es ist leicht zerreiblich und zerbricht in klei prismatische Partikelchen; es schmilzt in der Oxydationsflamme einem schwarzen Glas, giebt im Röhrchen Wasser und färbt s chocoladebraun; in der Boraxperle zeigt sich Manganreacti in heifser Salzsäure löfst es sich, ohne zu gelatiniren. S spec. Gewicht beträgt 2,981. Die Analyse gab:

SiO_2	MnO	H_2O	FeO	ZnO	MgO
39,00	42,12	8,44	3,75	2,86	3,83

Schneider[1]) berichtete über neue *Manganerze* im Dill burgischen. Das erst seit 1885 bekannte Vorkommen tritt der Grenze zwischen einem diabas-mandelsteinartigen Geste im Hangenden und einem zum Culm gerechneten dunkelgrau Thonschiefer im Liegenden auf; es bildet ein mehrfach verworfe Lager von 0,6 bis 1 m Mächtigkeit. Innerhalb der Lagerstä findet sich ein durch seine schön fleischrothe Färbung radialstrahlige Structur auffälliges Mineral in 1 bis 6 cm starl Trümchen. Die Krystallform ist nicht sicher zu constatiren, System wahrscheinlich triklin. H = 6 bis 7; D = 3,10 Schmelzbarkeit = 3; frisch ist es glasglänzend, ausgeblei seideglänzend, der Strich weiss; die Zusammensetzung ergab:

SiO_2	MnO	CaO	H_2O	Al_2O_3	FeO	MgO	Summa
43,92	38,23	8,00	8,49	0,29	0,69	0,28	99,90

Das Mineral wurde *Inesit* (von ἶνες, Fleischfasern) benannt.

R. W. Emerson Mac Ivor[2]) hat über das Vorkomm von *Chromeisenstein* in Australien Mittheilung gemacht.

L. Fletscher[3]) berichtete über ein Vorkommen von k stallisirtem *Chromeisen* in einem Meteoreisen, das um 1880 e 5 km von White Sulphur Springs in Greenbrier County, We virginia, unter 89° 20′ westlich von Greenwich und 37° 51′ nördl. aufgefunden wurde. Es ist sehr weich, gegen Kupfersulfat so activ und zeigt vorzügliche Widmannstätten'sche Figur Mit Salzsäure entwickelt es eine Spur von Schwefelwasserst

---

1) Zeitschr. deutsch. geolog. Gesellsch., Berlin 39, 829; Chem. Ce 1888, 1016 (Ausz.). — 2) Chem. News 57, 1. — 3) Mineral. Mag. 7, 1 Chem. Centr. 1888, 909 (Ausz.).

Der Rückstand der unten angegebenen Analyse bestand aus *Chromeisen* in Pulverform und dünnen Blättchen, sowie einem 1 mm grofsen Krystall, an welchem sich die Flächen (111), (110), (221) mit genügender Schärfe messen liefsen. Die Analyse ergab:

Fe	Ni	Co	Cu	P	S	Rückstand
91,59	7,11	0,60	Spur	0,08	Spur	0,12

S. Meunier [1]) hat durch Erhitzen von 148 g Kaliumchromat, 58 g Ferrocarbonat und 56 g Eisenfeilen in einem guten Koksfeuer *Chromeisenstein* künstlich dargestellt. Der nach dem Ausziehen der geschmolzenen Masse mit heifsem Wasser hinterbleibende schwarze, nicht magnetische Rückstand ist zwar amorph, aber um ihn krystallisirt zu erhalten genügt es, den Tiegel mit einer kleinen Menge gepulverten Kryoliths auszukleiden und die Mischung mit einer dünnen Schicht derselben Substanz zu bedecken. Alsdann zeigt die ganz krystallinische Schmelze gut unterschiedene Zonen, von denen die sichtbarste mit grofsen, glänzenden Blättchen von *Eisenglimmer* erfüllt ist, während eine feinkörnige und stahlgraue Masse unter der Lupe aus kleinen, regulären Octaëdern zusammengesetzt erscheint, welche bei der Analyse die Zusammensetzung des *Chromeisensteins* ergaben.

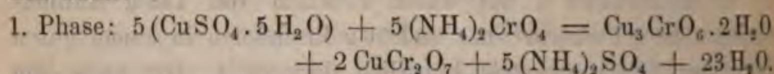
L. Münzing [2]) hat die Krystallform des *sauren Natriumchromats*, $Na_2Cr_2O_7 . 2H_2O$, näher bestimmt; es ist monosymmetrisch, $a:b:c = 0,5789 : 1 : 1,1764$ $\beta = 85^0\ 11'$. Beobachtete Formen: (001) 0P, (100) $\infty \bar{P} \infty$, (010) $\infty \breve{P} \infty$, (011) $\breve{P} \infty$, (012) $\frac{1}{2} \breve{P} \infty$, (021) $2 \breve{P} \infty$, (101) $- \bar{P} \infty$ ($\bar{1}01$) $+ \bar{P} \infty$, (111) $-P$, ($11\bar{1}$) $+ P$. Es zeigt rothgelbe, grofse Krystalle von zum Theil 3 bis 4 cm Durchmesser, meist tafelförmig nach einer Pinakoïdfläche; Dispersion $\rho > v$.

L. Balbiano [3]) machte einige Angaben über das *basische Kupferchromat*. Wenn man eine Lösung von Kupfersulfat mit einer solchen von neutralem Ammoniumchromat in der Kälte oder in der Wärme versetzt, so erhält man einen braungelben Nieder-

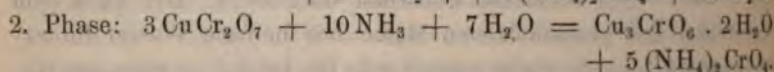
---

[1]) Compt. rend. **107**, 1153. — [2]) Zeitschr. Kryst. **14**, 64. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. 1888 a, 597; Gazz. chim. ital. **18**, 195.

schlag von basisch chromsaurem Kupfer, $Cu_3CrO_6 . 2H_2O$. Bei dieser Reaction wird aber nicht das Kupfer völlig ausgefällt, auch wenn ein Ueberschuss von Ammoniumchromat zugegen ist, sondern erst auf Zusatz von Ammoniak fällt der Rest desselben als basisches Chromat vollends aus. Durch quantitative Versuche hat Er festgestellt, dafs die Reaction zwischen Kupfervitriol und Ammoniumchromat durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden kann:



1. Phase: $5(CuSO_4 . 5H_2O) + 5(NH_4)_2CrO_4 = Cu_3CrO_6 . 2H_2O + 2CuCr_2O_7 + 5(NH_4)_2SO_4 + 23H_2O$.



2. Phase: $3CuCr_2O_7 + 10NH_3 + 7H_2O = Cu_3CrO_6 . 2H_2O + 5(NH_4)_2CrO_4$.

Durch Zusatz von Ammoniak wird alles Kupfer ausgefällt, so dafs die Gleichung gilt: $3(CuSO_4 . 5H_2O) + (NH_4)_2CrO_4 + 4NH_3 = Cu_3CrO_6 . 2H_2O + 3(NH_4)_2SO_4 + 11H_2O$. Dafs in der ersten Phase factisch *Kupferdichromat* gebildet wird, wird dadurch bewiesen, dafs man bei der Behandlung des basischen Kupferchromats mit Chromsäure erst dann völlige Lösung erzielt, wenn die Menge der Chromsäure zur Bildung des Dichromats genügt. Die Lösung enthält keine freie Chromsäure. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure tritt jedoch, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Freese[1]) und im Widerspruch mit denen von Dröge[2]), der hierbei krystallisirtes Kupferchromat erhalten haben will, Zersetzung ein, und es entsteht eine in Wasser nur theilweise lösliche Masse; in dieser Lösung ist freie Chromsäure enthalten. Versetzt man die wässerige Lösung des Kupferdichromats mit Alkohol, so fällt langsam ein braungelbgrünes Pulver aus, das gröfstentheils aus Chromoxyd besteht, während das Kupfer als essigsaures Salz in Lösung geht. Als einfachste Erklärung kann man annehmen, dafs sich auch hierbei basisches Kupferchromat bildet, und dafs die in Freiheit gesetzte Chromsäure den Alkohol zu Essigsäure oxydirt.

Lecoq de Boisbaudran[3]) hat mehrere Abhandlungen über die Frage veröffentlicht: „In welcher Oxydationsstufe befinden

---

[1]) JB. f. 1869, 269. — [2]) JB. f. 1857, 248. — [3]) Compt. rend. 106, 452, 1781; 107, 311, 468, 490.

sich *Chrom und Mangan* in ihren fluorescirenden Verbindungen?“ Zunächst hat Er die *Fluorescenz*erscheinungen beim reinen *Kalk* untersucht. Die erste Fluorescenz beobachtet man im Moment der Herstellung des elektrischen Stromes; sie dauert nur kurze Zeit, besitzt ein weifsgrünes oder weifsblaues Aussehen, der Schein ist glänzender, wenn die Färbung mehr gegen Grün sticht. Ein mäfsiges Erhitzen der Röhre verhindert diese lebhafte Phosphorescenz. Sie zeigt sich vorzugsweise, wenn der Kalk im Luftstrome calcinirt wurde, tritt aber sehr zurück, wenn dies im Wasserstoff geschah. Die zweite Fluorescenz ist die eines manganhaltigen Kalkes; es ist ziemlich selten, dafs man nicht eine schwache, an ihrer orangegelben Spectrallinie erkennbare Spur bemerkt. Die dritte Fluorescenz zeigt sich, wenn man den Inductionsstrom einige Augenblicke hindurch gehen läfst. Es entsteht gegenüber der negativen Elektrode ein rosenrother Fleck, welcher sich verbreitert und dessen Mittelpunkt bald blauviolett (vierte Fluorescenz) wird. Das Roth entwickelt sich nicht in den Theilen der Röhre, welche kalt und zu entfernt von der Elektrode sind. Die vierte Fluorescenz, welche gegenüber der negativen Elektrode entsteht und bei mäfsiger Erwärmung der Röhre zunimmt, zeigt ein ziemlich schönes Blauviolett. Wurde der Kalk im Wasserstoff calcinirt, so ist die blaue Fluorescenz viel schwächer. Die rothe Fluorescenz bleibt bestehen, sticht jedoch, wenn der Inductionsstrom sehr stark ist, gegen das Violett. Diese beiden Fluorescenzen sind daher ziemlich analog und scheinen von einer und derselben Ursache abzuhängen. Die rothe Fluorescenz scheint sich zu verhalten, als wenn sie aus der complementären Ergänzung des Blaues der blauvioletten Fluorescenz durch das Orange des manganhaltigen Kalks resultire. Danach ist es gestattet, die meisten beim *Kalk* beobachteten Fluorescenzerscheinungen auf Spuren von fremden Körpern zurückzuführen. Das gilt für den ersten weifsgrünen Schein, welcher sich nicht zeigt, wenn der Kalk im Wasserstoff calcinirt wurde, sich dagegen vermehrt, wenn dem an der Luft calcinirten Kalk eine kleine Menge Chrom oder Kupfer zugesetzt wurde. Zur näheren Aufklärung dieser Verhältnisse hat Er eine Lösung von kohlensaurem

Kalk in Salzsäure durch kohlensaures Ammoniak fractionirt gefällt und die erhaltenen fünf Fractionen einzeln untersucht. Der Kalk der ersten Fällung giebt im luftleeren Raume und unter dem Einflufs einer passenden elektrischen Kraft zuerst einen weifsgelblichen Schein, die Fluorescenz wird hierauf gelbrosa, dann röther, endlich entwickelt sich gegenüber der Elektrode ein Blauviolett, das sich vermehrt, wenn man die Röhre ein wenig erhitzt. Man sieht das Spectralband *Kalk + Mangan*, wodurch sich die gelbliche Fluorescenz erklärt. Die zweite Fällung zeigt ähnliche Erscheinungen, aber der erste Schein ist schon deutlich grün, es ist weniger gelbe und mehr blauviolette Fluorescenz vorhanden. Die dritte Fällung zeigt noch weniger gelbe und mehr blauviolette Fluorescenz. Der Kalk der vierten Fällung hat einen ersten, ziemlich lebhaften Schein von grünbläulicher Farbe. Die violette Fluorescenz ist sehr ausgeprägt, und beim gelinden Erwärmen der Röhre vermehrt sich dieselbe sehr. Die Spectralbande des manganhaltigen Kalkes läfst sich nicht mehr mit Sicherheit erkennen. Da der Strontian eine prächtig indigblaue Fluorescenz giebt, so hat Er untersucht, ob nicht diese Erde in der vierten Fällung zugegen sei, hat jedoch nur eine ganz aufserordentlich geringfügige Menge davon nachzuweisen vermocht. Nach der Calcination im Wasserstoff giebt der Kalk der vierten Fällung einen verhältnifsmäfsig abgeschwächten und rosafarbigen, ersten Schein; die folgende Fluorescenz ist bedeutend weniger glänzend und von einem mehr oder weniger violetten Roth. Ein Gelbroth entwickelt sich gegenüber der activen Elektrode, und eine ähnliche Färbung zeigt sich auch an den kälteren und entfernteren Theilen der Röhre. Die Spectrallinie des Kalkes + Mangans ist gut sichtbar. Erhitzt man hinreichend die Röhre, so verschwindet das violette Roth, während ein schwaches Gelb überall sichtbar bleibt. Der Kalk der fünften Fällung giebt einen schwächeren, ersten Schein. Die blauviolette Fluorescenz ist etwas weniger lebhaft und das Rosa merklich weniger entwickelt als bei der vierten Fällung. Die Spectrallinie des manganhaltigen Kalkes sieht man nicht. — Setzt man dem *Calciumcarbonat Chromoxyd* oder *Ammonium-*

chromat hinzu und calcinirt stark an der Luft, so erhält man eine an Chromat reiche Masse, welche eine ziemlich schöne grüne Fluorescenz zeigt, deren Intensität von der Menge des Chromoxyds abhängt. Diese Fluorescenz ist gegen die Wirkung der Wärme sehr empfindlich und nur in einer gewissen Entfernung von dem Mittelpunkte der Einwirkung anhaltend. Gegenüber der Elektrode erscheint bald das Blauviolett und nimmt mehr oder weniger eine Rosafärbung an, wie im Falle des Kalkes + Eisen. Er hat Mischungen hergestellt von 1 bis 10 Thln. Chromoxyd auf 200 Thle. Calciumcarbonat. Mit $^1/_{200}$ Chromoxyd ist die Masse nach der Calcination an der Luft hellgrün, nach der Calcination im Wasserstoff beinahe weifs; mit $^2/_{100}$ bis $^3/_{100}$ Chromoxyd ist sie dagegen ziemlich dunkelgrün nach der Calcination an der Luft, sehr hellgrün, fast weifs nach der Calcination im Wasserstoff, mit $^5/_{100}$ Chromoxyd stark dunkelgrün an der Luft, hellgrün im Wasserstoff. Die im Wasserstoff calcinirten Massen geben keine Fluorescenz. Früher hatte Er keine besondere Fluorescenz mit chromhaltigem Kalk wahrgenommen und Er hat sich daher gefragt, ob nicht das grüne Licht auf Spuren von Kupfer zurückzuführen sei. Seine nach dieser Richtung angestellten Versuche bestätigten jedoch diese Annahme nicht. Die Fluorescenz des *chromhaltigen Kalks* ist auch zu intensiv, um mit einiger Wahrscheinlichkeit der zufälligen Gegenwart des Eisens zugeschrieben werden zu können. Auch die durch Blei verursachte Fluorescenz ist ganz verschieden von der durch Chrom hervorgebrachten. Bezüglich der Zusammensetzung der *Chromverbindung*, welche das dunkelgrüne Product hervorbringt, fand Er, dafs das Verhältnifs von $Cr_2O_3 : CrO_3$ nahezu wie 1:4 ist. Es scheint jedoch nicht ein blofses Gemenge von Chromat und Chromit vorzuliegen, denn der chromsaure Kalk ist hellgelb, das Chromit kaum hellgrün gefärbt. Bei der Calcination des chromhaltigen Kalkcarbonats ist noch Folgendes beobachtet worden: Der mittelst Ammoniumcarbonat gefällte kohlensaure Kalk giebt nach starkem Glühen an der Luft eine grüne Masse; fällt man mit kohlensaurem Natron, so ist das beim Glühen erhaltene Product meistens rein gelb; dasselbe wird

jedoch auch grün, wenn man es vorher mit sehr verdünnter Salzsäure oder Chlorammonium angeätzt hat. Zusatz von Chlornatrium verhindert dagegen das Auftreten der gelben Farbe nicht. Die gelbe, von der Fällung des Calciumchromats und Chromoxyds mit Natriumcarbonat herrührende Masse, besitzt die interessante Eigenschaft, dafs sie im Vacuum schön grün fluorescirt, übrigens gelb bleibt, wofern der Strom nicht zu lange fortgesetzt wird oder zu kräftig ist. Erhitzt man während des Durchganges des Stromes die Röhre mit einer Alkoholflamme, so wird die Masse um so grüner, je weniger Alkali sie enthält; sie fluorescirt grün nach dem Erkalten. Die gelbe Masse, mehrere Monate der freien Luft ausgesetzt, hatte sich wieder in Carbonat verwandelt, ohne ihre Farbe zu ändern. Im Vacuum fluorescirte diese Masse nicht mehr und blieb gelb, aber bei der elektrischen Erwärmung änderte sie ihre Farbe in grün, ohne jedoch Fluorescenz zu zeigen. Wieder calcinirt, nahm die Masse wieder ihre gelbe Farbe an, fluorescirte im kalten Vacuum, färbte sich grün beim Erwärmen und blieb fluorescirend nach dem Erkalten. — Bezüglich der *chromhaltigen* und *fluorescirenden Thonerde*, welche durch Glühen im Wasserstoffstrome bereitet wurde, ist schwerlich anzunehmen, dafs sie eine höhere Oxydationsstufe des Chroms als Cr_2O_3 enthält; da sich dasselbe Product aber auch bei Gegenwart der Luft bildet, so scheint auch ein niederes Oxyd ausgeschlossen zu sein, will man nicht annehmen, dafs dies in Folge der gröfseren Affinität für die Thonerde geschehe. Erhitzt man ein inniges Gemenge von *Thonerde* (aus Ammoniakalaun) und *Chromoxyd* (aus Quecksilberchromat) bei Silberschmelzhitze, so vereinigen sich die Bestandtheile wenig oder nicht; die Masse bleibt grün. Erst bei Weifsgluth findet eine Reaction statt. Mit 1 bis 4 Proc. Chromoxyd ist das Product rosafarbig. Indem man das Chromoxyd vermehrt, wird die Masse grau, schliefslich grünlich, und bei genügender Menge desselben ist sie rein grün. Wenn das Chromoxyd bei niederer Temperatur gebildet ist, so vereinigt es sich noch besser mit der Thonerde. Durch Behandeln von Aluminiumchlorid erhaltene und stark geglühte, viel härtere und zusammenhängendere

Thonerde vereinigt sich fast nicht mit Chromoxyd. Die auf dieselbe Weise erhaltene, aber weniger stark calcinirte Thonerde giebt nach starkem Glühen mit Chromoxyd eine rosarothe Masse. Wenn man auf ein stark geglühtes, aber grün gebliebenes Gemenge von 1000 Thln. Thonerde und 87 Thle. Chromoxyd eine verdünnte Lösung von Alkalicarbonat gieſst und aufs neue glüht, so ist die Verbindung noch unvollständig, denn die Masse ist grünlich oder grau; das Alkali scheint daher die Verbindung zu begünstigen, wenn auch nur wenig. Behandelt man Aluminiumchlorid mit Wasser, verdampft und erhitzt nur bis zu beginnender Rothgluth, benetzt die so erhaltene *Thonerde* mit *Ammoniumchromat* und glüht stark, so erhält man eine rothe und stark fluorescirende Masse. *Thonerde* aus Ammoniakalaun fluorescirt nach starkem Glühen an der Luft roth; fügt man jedoch zuerst 6 Proc. Kali in Form des Sulfats hinzu, so zeigt sich keine Fluorescenz mehr. Ebenso verhindert, wenn das Chromoxyd in geringer Proportion zugegen ist, eine unbedeutende Menge von Alkali die Vereinigung desselben mit dem Chromoxyd. Die Wirkung der Alkalien variirt daher sehr bemerklich mit dem Verhältniſs zwischen Thonerde und Chromoxyd. Behandelt man Aluminiumchlorid mit Wasser, danach mit Schwefelsäure, verdampft und calcinirt stark anderthalb Minuten lang, so erhält man eine Thonerde, welche sich mit geglühtem Chromoxyd verbindet. Diese Thonerde enthält jedoch noch eine Spur von Alkali; denn indem man sie mäſsig mit Chromoxyd glüht, erhält man eine Masse, welche sich mit Mercuronitrat braungelb färbt. Chromsäure scheint dabei nur in Gegenwart einer Spur Alkali zu entstehen, denn mit ganz reinem Aluminiumchlorid erhält man eine Thonerde, welche, mit Chromoxyd gemischt und geglüht, sich mit Quecksilbernitrat nur gelblich färbt. Er hat nun eine Reihe von synthetischen Versuchen ausgeführt, bei welchen Mischungen von *Thonerde* und *Chromoxyd* bei verschiedenen Temperaturen von beginnender Rothgluth bis zur Weiſsgluth erhitzt wurden, konnte jedoch kaum eine Gewichtsdifferenz constatiren gegenüber derjenigen, die entstand, wenn die Oxyde einzeln für sich erhitzt wurden. Er schlieſst daraus, daſs sich das

Chrom im *Rubin* wahrscheinlich in der Form des *Sesquioxyds* vorfinde; die Annahme, daſs einerseits ein niedrigeres, andererseits ein höheres Oxyd entstehe, hat einen geringen Grad von Wahrscheinlichkeit. Diese rosarothe Verbindung ist wahrscheinlich auch die Ursache der Fluorescenz, denn diese nimmt in demselben Grade zu, in welchem die Intensität der Färbung wächst.

A. Vivier[1]) beschrieb ein neues *Molybdänsäurehydrat*, welches sich in Form von schönen, weiſsen Krystallen in einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure abgesetzt hatte und der Zusammensetzung MoO_4H_2 entsprach. Nach einigen Versuchen gelang es Ihm, das gewöhnlich sich in solchen Lösungen abscheidende *gelbe Hydrat*, $MoO_4H_2 . H_2O$, durch passende Wirkung der Wärme bei Gegenwart einer Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure in das weiſse Hydrat umzuwandeln. Es ist dazu nur nöthig, dasselbe während einiger Tage mit einem Gemenge gleicher Theile des Molybdänsäurereagenses und Wasser auf 50 bis 60° zu erwärmen. Mehrere Versuche, dasselbe Resultat durch Erhitzen des gelben Hydrats mit destillirtem Wasser oder verdünnter Salpetersäure zu erreichen, hatten keinen Erfolg.

A. Coloriano[2]) hat durch längere Digestion die durch Fällen mit molybdänsaurem Ammoniak erhaltenen amorphen *Metallmolybdate* mit kochendem Wasser nach und nach in den krystallisirten Zustand übergeführt. Die *Molybdate des Kobalts*, *Zinks*, *Mangans* werden auf diese Weise schon nach kurzer Zeit krystallisirt erhalten, bei dem *Nickelmolybdat* geht dagegen die Krystallisation sehr schwer und unvollständig von statten und beim *Uranomolybdat* konnte überhaupt keine Krystallisation wahrgenommen werden. Beim *Bleimolybdat* sah man nach einer ziemlich langen Digestion die Umwandlung in Krystalle eintreten, aber der amorphe Theil blieb stets in groſsem Ueberschuſs, obgleich die erhaltenen Krystalle hübsche, vollkommen regelmäſsige Prismen waren, welche durch wiederholtes Schlemmen von dem amorph gebliebenen Theil getrennt werden konnten. Die erhaltenen Salze sind wasserhaltig, das Wasser entweicht jedoch bei 150° nur in sehr

[1]) Compt. rend. 106, 601. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 50, 451.

geringer Menge und wird erst bei der Temperatur des siedenden Schwefels vollständig ausgetrieben. Das *Zinkmolybdat*, $MoO_2(OH)OZnOH$, bildet weifse, durchsichtige, zu Büscheln gruppirte Nadeln, wenig löslich in Wasser, leicht in verdünnten Säuren. Das *Manganmolybdat*, $MoO_2(OH)OMnOH$, bildet schwefelgelbe, dem Zinksalz ähnlich aussehende Nadeln; beim Erhitzen ändert sich ihre Farbe in orangeroth. Das *Kobaltmolybdat*, $MoO_2(OH)OCoOH$, bildet glänzend violette Krystalle, die im sonstigen Aussehen und Verhalten den beiden anderen Salzen gleichen. Beim Erhitzen wird es rosaroth.

F. Mauro[1]) hat die folgenden *Fluoroxymolybdate des Ammoniums* näher untersucht, *Triammoniumfluoroxymolybdat*, $MoO_2F_2 . 3NH_4F$, erhält man durch Verdampfen einer Lösung von gewöhnlichem, molybdänsauren Ammon in überschüssiger, mit Fluorwasserstoff angesäuerter Fluorammoniumlösung in Form von Krystallen, welche nach den krystallographischen und optischen Untersuchungen von Sacchi orthorhombische Prismen, farblos, durchsichtig und glasglänzend sind. $a:b:c = 0,5452 : 1 : 0,8767$, beobachtete Flächen: (100), (010), (110) und (011). Winkel: (100):(110) = 28° 36′, (011):(01̄1) = 82° 29′ und (011):(110) = 71° 36′. Es ist löslich in Wasser mit saurer Reaction und hinterläfst beim Erhitzen Molybdänsäureanhydrid. Es enthält kein Krystallwasser. *Fluorammonium-Molybdänsäureanhydrid*, $MoO_3 . 2NH_4F$. Diese Verbindung des Molybdänsäureanhydrids mit Fluorammonium bildet sich leicht, wenn man die Lösung des vorigen Salzes mit Ammoniak versetzt, wobei sie als mikrokrystallinischer, weifser Niederschlag sich ausscheidet. Um mefsbare Krystalle zu erhalten, löst man die Verbindung in einer heifsen, ammoniakalischen Fluorammoniumlösung und läfst an der Luft oder über Schwefelsäure verdunsten, wobei sich zuerst die genannte Verbindung, dann das später zu erwähnende octaëdrische Ammoniumfluoroxymolybdat in geringer Menge abscheidet. Löst man dagegen den ausfallenden Niederschlag in überschüssigem Ammoniak, so scheidet

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 4, 481; Gazz. chim. ital. 18, 120; Chem. Centr. 1888, 1056 (Ausz.).

sich zuerst wasserhaltiges Ammoniumdimolybdat aus, später erscheinen prismatische Krystalle neben Octaëdern. Die Fluorammoniumverbindung des Molybdänsäureanhydrids bildet rectanguläre Täfelchen mit zwei rhombischen Zonen; die Krystalle sind meistens zu Zwillingen derartig verwachsen, dafs anscheinend hexagonale Prismen resultiren; sie sind durchsichtig, schwach gelblich und zeigen Glas- bis Diamantglanz. $a : b : c = 0{,}57464 : 1 : 0{,}67705$; beobachtete Flächen, (010), (001), (110) und (011). Die Zwillingsebene ist (110). Als Winkel wurden bestimmt $(110):(1\bar{1}0) = 59^0 46'$, $(010):(110) = 60^0 07'$, $(010):(011) = 55^0 54'$, $(110):(011) = 73^0 47'$. Beim Lösen in Wasser tritt Zersetzung ein. Beim Erhitzen auf 100° bleibt die Verbindung unverändert, bei höherer Temperatur entweichen weifse Dämpfe und es hinterbleibt Molybdänsäure. Das *normale Ammoniumfluoroxymolybdat*, $MoO_2F_2 . 2NH_4F$, erhält man beim Verdunsten einer wässerigen mit Flufssäure angesäuerten Lösung der Verbindung des Anhydrids in durchsichtigen, farblosen, stark glasglänzenden, an der Luft anlaufenden, rectangulären Täfelchen oder Prismen des rhombischen Systems, isomorph mit dem normalen Ammoniumfluoroxywolframat und -fluoroxyniobat von Marignac[1]). $a : b : c = 0{,}8413 : 1 : 1{,}0164$. Beobachtete Flächen: (010), (001), (011), (201) und (221). Winkel: $(001):(201) = 67^0 31'$, $(001):(011) = 45^0 28'$, $(001):(221) = 72^0 26'$, $(201):(011) = 74^0 27'$, $(011):(221) = 49^0 31'$ und $(201):(221) = 37^0 52'$. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt daraus beim Eindampfen in Tafeln, deren Ecken von Pyramiden mit gekrümmten Flächen abgestumpft sind. Bei 100° unveränderlich, verliert es bei höherer Temperatur Fluorammonium und Flufssäure, während Molybdänsäureanhydrid zurückbleibt. Ein *Doppelsalz von Ammoniumfluoroxymolybdat mit Ammoniummolybdat*, *octaëdrisches Ammoniumfluoroxymolybdat*, $MoO_2F_2 . 4NH_4F . (NH_4)_2MoO_4 = 2[MoO_2F_2 . NH_4F . (NH_4)_2O]$, wird krystallisirt erhalten, wenn man eine Lösung von Triammoniumfluoroxymolybdat in Ammoniak an der Luft oder über Schwefelsäure verdunsten läfst; aufserdem scheidet

---

1) JB. f. 1865, 198.

es sich auch aus einer Lösung des Fluorammoniummolybdänsäureanhydrids in Ammoniak, sowie aus den Mutterlaugen dieses Salzes, zusammen mit Ammoniumdimolybdat ab. Die Krystallform stimmt mit derjenigen des entsprechenden Doppelsalzes der Wolframsäure überein; es löst sich in Wasser und scheidet sich beim Verdampfen der Lösung wieder unverändert ab. Bis 100° bleibt es unverändert, bei höherer Temperatur hinterbleibt Molybdänsäureanhydrid. *Ammoniumdimolybdat*, $2 MoO_3 . (NH_4)_2 O . H_2 O$. Löst man das normale Ammoniumfluoroxymolybdat in Ammoniak und läfst die Lösung verdunsten, so scheiden sich farblose, durchsichtige und glasglänzende Krystalle der obigen Verbindung ab, die an der Luft allmählich trübe werden. Die Krystalle gehören dem monoklinen System an, sie zeigen pyramidale Gestalt und oft dicke, polygone Täfelchen. In letzterem Falle erscheinen sie gewöhnlich triklin. $a:b:c = 0,99628:1:0,94497$; $\beta = 72^0 47' 41''$. Beobachtete Flächen: (100), (010), (011), $(10\bar{1})$, (111) und $(\bar{1}11)$; Winkel: (001) : (100) = 72° 48′, (001) : $(\bar{1}01)$ = 52° 44′, (100) : $(10\bar{1})$ = 54° 28′. Bei 100° verliert das Salz etwas an Gewicht und in höherer Temperatur hinterbleibt Molybdänsäureanhydrid.

W. Feit [1]) hat eine Reihe, die Angaben von Knorre [2]) im Allgemeinen bestätigende Untersuchungen über die *Wolframbronzen* [3]) ausgeführt. Die Darstellung der von Knorre beschriebenen *Lithiumbronze* gelingt nicht leicht. Aus der Farbe der erhaltenen Producte glaubt Er schliefsen zu können, dafs es mindestens zwei verschiedene Lithiumbronzen giebt, von denen die eine dunkelblau, die andere fast schwarz ist. Er hat ferner Versuche angestellt, um Verbindungen der *Lithiumbronzen* mit den *Natriumbronzen* und mit der *Kaliumbronze* zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde 1 Mol. $Na_2 W_2 O_7$ mit 1 Mol. $Li_2 W_2 O_7$ zusammengeschmolzen und das Gemisch mit Zinn reducirt. Nach der abwechselnden Behandlung mit Kalilauge und Königswasser

---

[1]) Ber. 1883, 133. — [2]) JB. f. 1883, 379. — [3]) Vgl. Wöhler, Ann. Phys. [1] 2, 350; Malaguti, Ann. chim. phys. [2] 60, 271; Scheibler, JB. f. 1860, 158; f. 1861, 222; Philipp, JB. f. 1882, 1379.

erwies sich das Product als ein Gemenge dreier verschiedener Substanzen, welche mit blofsem Auge deutlich erkannt werden konnten: einer tiefblauen, lithiumhaltigen Bronze, einer rothen und einer in goldgelben Würfeln krystallisirenden Natriumbronze. Wird das Gemenge von 1 Mol. $K_2W_2O_7$ mit 1 Mol. $Li_2W_2O_7$ der Reduction mit Zinn unterworfen, so erhält man nach dem Reinigen ein völlig homogenes Product aus violetten Nadeln mit blauer Endfläche bestehend, nur wenig verschieden von der Kaliumbronze. Das Pulver ist tiefblau gefärbt; mit Wasser aufgerührt, zeigt es im auffallenden Licht eine blaue, im durchfallenden eine grüne Farbe. Die Zusammensetzung ist $Li_2W_5O_{15} . 3\,K_2W_4O_{12}$. Versuche mit *Silber-* und *Thalliumwolframaten* zu ähnlichen Bronzen zu gelangen, lieferten zum Theil negative Resultate.

Fr. Kehrmann[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über *Phosphorwolframsäuren* durch entsprechende über *Arsenwolframsäuren* vervollständigt. Bezüglich des gelben *Kalium-* und *Ammoniumsalzes* der *α-Anhydrophosphorwolframsäure*[3]) ist nachzutragen, dafs dasselbe nicht mit 20, sondern mit 8 Mol. Wasser krystallisirt. Die krystallographische Untersuchung von A. Stuhlmann ergab für das *Kaliumsalz*, $K_3PW_8O_{28} . 8\,H_2O$, folgendes Resultat: asymmetrisch; $a:b:c = 0,6278:1:0,9508$; $\alpha = 80^0\,26'$; $\beta = 118^0\,34'$; $\gamma = 81^0\,15'$. Beobachtete Formen: (010) $\infty \check{P} \infty$, (001) $0P$, $(11\bar{1})$ $P_{,}$, (110) $\infty P'_{,}$, $(1\bar{1}0)\,\infty{}'_{,}P$, $(1\bar{1}\bar{2})$ $^1/_2\,{}_{,}P$. Die Flächen sind meistens gekrümmt und verzogen und geben keine einheitlichen Reflexe. Das *Ammoniumsalz*, $(NH_4)_3PW_8O_{28} . 8\,H_2O$, ist mit dem Kaliumsalz isomorph. — *Arsenwolframsäuren* und ihre Salze sind zuerst von Gibbs[4]) dargestellt und untersucht worden, später stellte auch Fremery[5]) eine *Arsenwolframsäure* dar, welcher Er die Formel $9\,W_9O_3 . As_2O_5 . 14\,H_2O$ zuertheilte. Eine Wiederholung dieser Versuche ergab, dafs Fremery's Arsenwolframsäure ein Gemisch zweier deutlich verschiedener Säuren ist, und dass eine vollständige Analogie mit den Phos-

---

[1]) Ann. Chem. 245, 45 bis 57. — [2]) JB. f. 1887, 519. — [3]) JB. f. 1887, 521. — [4]) JB. f. 1880, 347. — [5]) Inauguraldiss., Freiburg 1884.

horwolframsäuren besteht. Zersetzt man in wässeriger Arsenäure vertheilten, frisch gefällten, neutralen wolframsauren Baryt it der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure und erdampft das gelb gefärbte Filtrat auf dem Wasserbade bis ır Krystallhaut, so erstarrt die Flüssigkeit nach dem Erkalten einer undeutlich krystallinischen Masse, die in der hinreienden Menge kochenden Wassers gelöst und mit gepulvertem hlorkalium versetzt, einen krystallinischen Niederschlag der aliumsalze erzeugt, deren Trennung dadurch möglich wird, dafs im Erkalten der heifs gesättigten, wässerigen Lösung zunächst as gelbe *Kaliumsalz der α-Anhydroarsenluteowolframsäure* in urz prismatischen Formen anschiefst, denen sich nach einiger eit concentrisch strahlig gruppirte, längere, dünnere Prismen, on ebenfalls gelber Farbe, beigesellen. In diesem Moment giefst an die Lösung ab, und krystallisirt den ausgeschiedenen Anheil noch einige Mal um, bis die Bildung der Prismen nicht mehr emerkbar ist. Das *lang prismatische β-Salz* ist in relativ geınger Menge vorhanden; es kann von dem α-Salz nur durch ıngsames Krystallisirenlassen der vereinigten Mutterlaugen und urch Auslesen seiner Krystalle getrennt werden. Die beiden alze werden auch erhalten, wenn Natriumwolframat nach der ei der α-Phosphorwolframsäure benutzten Methode mit überchüssiger wässeriger Arsensäure gekocht wird. Wie die Kaliumalze lassen sich auch die *Ammoniumsalze* trennen und reinigen. ie aus dem *α-Ammoniumsalz* durch Kochen mit Königswasser eicht zu erhaltende *α-Arsenluteowolframsäure*, $H_3AsW_8O_{28}.16H_2O$, ildet gelbe, sechsseitige Tafeln mit denselben Eigenschaften, wie ie Phosphorverbindung. Ihr *Kaliumsalz*, $K_3AsW_8O_{28}.8H_2O$, st nach C. Stuhlmann ebenfalls triklin uud isomorph mit dem aliumsalz der α-Anhydroarsenluteowolframsäure. Das *neutrale Silbersalz*, $Ag_5AsW_8O_{29}$, ist ein unlöslicher, weifser Niederschlag; ebenso das *Bleisalz*. Die neutralen Salze des Kupfers, Calciums, Magnesiums, Zinks trocknen zu durchsichtigen Firnissen ein; agegen entstehen durch Versetzen ihrer Lösungen mit Salmiak der Chlorkalium blätterig krystallisirende, leicht lösliche *Doppelsalze*. Aus den sauren Lösungen dieser Arsenwolframsäuren

kann die Arsensäure nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Letzterer reducirt lediglich einen Theil der Wolframsäure zu Wolframoxyden, wobei jedoch keine Zerlegung des Moleküls stattfindet.

C. H. Brandhorst und K. Kraut[1]) haben nach dem Verfahren von W. Gibbs[2]) das *saure duodeciphosphorwolframsaure Natron*, $2\,Na_2O.P_2O_5.24\,WO_3.27\,H_2O$, dargestellt, indem Sie 1 g käufliches Natriumwolframat, $WO_4Na_2.2\,H_2O$, mit 100 g krystallisirtem Dinatriumphosphat in 4 Liter warmen Wassers lösten, in die Lösung, unter Bewegen, 750 g vorher auf das Vierfache verdünnter Salzsäure von 1,175 spec. Gewicht langsam einfliefsen liefsen, die Lösung zur Trockne verdampften und den Rückstand mit $2^1/_2$ Liter eines Gemisches von Weingeist und gleichviel Aether übergossen. Die nach 24 Stunden von dem ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirte ätherweingeistige Lösung hinterläfst nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels einen blauen Rückstand, den man mit 1 Liter Wasser übergiefst und durch Erhitzen mit Bromwasser oder etwas Salpetersäure entfärbt. Die etwas trübe Lösung läfst man in einer schief gestellten Kochflasche absitzen und verdunstet die vom Bodensatz abgegossene Flüssigkeit zur Krystallisation. Auf diese Weise dargestellt, bildet das *saure phosphorwolframsaure Natron* grofse, gelbe Krystalle von 4,722 spec. Gewicht, die nach Liebisch optisch zweiaxig sind. Die Lösung enthält bei 20° noch 64,1 Proc. des krystallisirten Salzes und hat das spec. Gewicht 2,0. Eine concentrirte Kochsalzlösung fällt den gröfsten Theil des gelösten Salzes als krystallinischen Niederschlag. Weingeist löst das Salz noch leichter als Wasser. Das spec. Gewicht der Lösungen des Salzes fanden Sie bei 20°:

Procentgehalt (p) . .	10,22	20,94	31,14	42,61	52,92	64,11
Spec. Gewicht (s) . .	1,085	1,190	1,316	1,496	1,702	2,001.

Daraus berechnet sich für das mit 27 Mol. Wasser krystallisirte Salz die Formel:

$$s = 0{,}99797 + 0{,}00844\,p + 0{,}0000018\,p^2 + 0{,}0000017245\,p^3.$$

[1]) Ann. Chem. **249**, 373. — [2]) JB. f. 1880, 345.

für das wasserfreie Salz die Formel:

$$s = 0,99797 + 0,009148 p + 0,00000217 p^2 + 0,0000021885 p^3.$$

Die *Phosphorwolframsäure* stellt man aus dem Natriumsalz leicht her, indem man das Salz in der Hälfte seines Gewichtes Wasser löst, mit dem zehnten Theil seines Gewichtes an concentrirter Chlorwasserstoffsäure vermischt und mit so viel weingeistfreiem Aether schüttelt, dafs ein kleiner Theil desselben sich als obere Schicht erhebt. Man trennt dann die untere ätherische Lösung der Phosphorwolframsäure von der mittleren, wässerigen Kochsalzlösung mit Hülfe eines Scheidetrichters, destillirt den Aether ab und läfst krystallisiren [1]). Die Krystalle sind nach Liebisch tesserale Octaëder, deren Flächenwinkel zu 70° 32′ gemessen wurde, einfach brechend ohne optische Anomalien. Sie sind identisch mit der von Gibbs [2]) aus dem Quecksilberoxydulsalz abgeschiedenen Verbindung, und enthalten 53 Mol. Wasser. Dafs bei der Einwirkung von alkoholfreiem Aether freie Phosphorwolframsäure, beim Abdampfen der Mischung und Ausziehen mit Aetherweingeist dagegen das saure Natriumsalz erhalten wird, erklärt sich dadurch, dafs die freie Phosphorwolframsäure Chlornatrium unter Entwickelung von Salzsäure zerlegt, und dafs Aether aus der Lösung des sauren phosphorwolframsauren Natrons freie Phosphorwolframsäure aufnimmt, unter Bildung eines körnigen Pulvers, das $^1/_3$ mehr Natron als die angewandten Krystalle enthält. Krystallisirt man das saure Natriumsalz aus Salpetersäure um, so gelangt man auch auf diesem Wege zu einer freien Phosphorwolframsäure, die aus einer Verbindung der Säure mit 53 Mol. H_2O, mit der ebenfalls von Gibbs [2]) beobachteten Säure mit 40 Mol. H_2O besteht. Zur Bildung der letzteren scheint die Anwesenheit einer grösseren Menge Salpetersäure erforderlich zu sein. Eine kalte, wässerige Lösung des sauren Natriumsalzes löst frisch gefällten kohlensauren Baryt und aus der erhaltenen Lösung fällt Weingeist ein *Natrium-Baryum-Doppelsalz*, $Na_2O . 2 BaO . P_2O_5 . 24 WO_3 . 46 H_2O$, welches durch

---

[1]) Vgl. Drechsel, JB. f. 1887, 523. — [2]) JB. f. 1880, 344.

Umkrystallisiren aus kaltem Wasser in kleinen, mattweifsen, undeutlichen Krystallen erhalten werden kann.

J. Formanek[1]) hat eine Reihe von *alkalischen Uranylchromaten* wie: $K_2CrO_4 . 2UO_2CrO_4 . 6H_2O$; $(NH_4)_2CrO_4 . 2UO_2CrO_4 . 6H_2O$; $Na_2CrO_4 . 2UO_2CrO_4 . 10H_2O$; $2UO_2CrO_4 . 11H_2O$ dargestellt und deren Eigenschaften beschrieben.

G. Greim[2]) hat eine Reihe von *Zinkoxydkrystallen* aus den Hohöfen der Buderus'schen Eisenhütten bei Giessen, der Sophienhütte bei Wetzlar, von den Zinkhütten des Altenbergs bei Aachen untersucht, und folgende Combinationen beobachtet: $(10\bar{1}0)$ (0001); — $(10\bar{1}0)$ $(10\bar{1}1)$ (0001); — $(10\bar{1}0)$ $(10\bar{1}1)$; — $(10\bar{1}0)$ $(20\bar{2}1)$ (0001), dazu treten noch untergeordnet hinzu: $(10\bar{1}2)$; $(10\bar{1}3)$, $(20\bar{2}3)$, $(11\bar{2}0)$ und eine nicht bestimmbare Pyramide zweiter Ordnung.

A. M. Comey und C. Loring Jackson[3]) haben das *Zinkoxyd-Natron*[4]) im krystallisirten Zustande dargestellt. Wenn eine Lösung von Zink und Zinkoxyd in starker Natronlauge mit Alkohol geschüttelt wird, so trennt sich die Mischung beim Stehen in zwei Schichten, eine schwere wässerige und eine leichtere alkoholische Lösung. Wenn die schwerere wässerige Lösung in dieser Weise mit Alkohol zwei- bis dreimal behandelt worden ist, so erstarrt sie zu einer weifsen krystallinischen Masse, welche unter 100° schmilzt. Die alkoholische Waschflüssigkeit setzt unter noch nicht näher ermittelten Bedingungen beim Stehen weifse, glänzende Nadeln ab, welche zu konischen oder sphärischen Gruppen vereinigt und oft über 1 cm lang sind. Die Krystalle, welche bei 300° noch nicht schmelzen, entsprechen der Formel $2Zn(ONa, OH) . 7H_2O$. In natronhaltigem Alkohol oder Wasser lösen sie sich leicht, von alkalifreien Lösungsmitteln werden sie unter Abscheidung eines weifsen Niederschlages zer-

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 710 (Ausz.); Casopis českého lékärnietva (böhmische pharmaceutische Zeitschrift, Prag) 12, 117. — [2]) Zeitschr. Kryst. 14, 410 (Ausz.); Ber. d. Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde 1886, 24, 59. — [3]) Ber. 1888, 1589; Am. Acad. Proc. 24, 14. — [4]) Vgl. Laux, Ann. Chem. 9, 183; Fremy, Compt. rend. 15, 1106.

setzt. Die schmelzbare krystallinische Masse scheint sich nur durch einen gröfseren Krystallwassergehalt zu unterscheiden.

A. Verneuil[1]) hat Untersuchungen über die *Phosphorescenz* der auf künstlichem Wege durch Sublimation dargestellten hexagonalen *Zinkblende* angestellt. Die natürliche Blende zeigt fast keine Phosphorescenz. Die durch Sublimation in einem Wasserstoffstrom von natürlicher Blende oder von künstlichem Schwefelzink erhaltenen hexagonalen Krystalle phosphoresciren jedoch in einem sehr schönen grünen, glänzenden Licht[2]). Bedingung dabei ist, dafs das Schwefelzink in der directen Berührung mit der Thonröhre oder in einem Thonschiffchen sich befinden mufs; bei Anwendung eines Platinschiffchens erhält man ein Sublimat, das nicht phosphorescirt. Die Höhe der Temperatur scheint von keinem Einflufs auf die Phosphorescenz zu sein. Die Schnelligkeit des Gasstromes ist jedoch insofern von Bedeutung, als, wenn derselbe nicht rasch genug ist, um den durch Dissociation gebildeten Schwefel in der Form von Schwefelwasserstoff wegzuschaffen, ein nicht phosphorescirendes Präparat erhalten wird; erst bei einer gröfseren Geschwindigkeit des Gasstromes (eine Blase in der Secunde) erscheint die Phosphorescenz.

H. Baubigny[3]) hat die Einwirkung des *Schwefelwasserstoffs* auf eine *neutrale* oder *saure Lösung des Zinksulfats* näher untersucht. Im Allgemeinen wird jede Lösung von Zinksulfat oder Zinkchlorid, welche nicht mehr als 0,3 g Zinksalz in 100 ccm Lösung enthält, durch Schwefelwasserstoff im Laufe von einigen Stunden vollständig ausgefällt. Verdoppelt man die Menge des Zinksalzes, so ist die Fällung zuerst weniger vollständig, am Ende von 5 Stunden enthält aber die Lösung nur noch 4 bis 6 mg des Salzes, und wenn man die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes drei Tage verlängert, sind im Filtrat nur noch 1 mg Zinksalz nachzuweisen. In saurer Lösung bildet sich Schwefelzink erst im Verlaufe einiger Zeit und zwar um so rascher, je weniger Säure die Lösung enthält, ganz ebenso wie Er[4]) es

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 757. — [2]) Vgl. Sidot, JB. f. 1866, 4. — [3]) Compt. rend. 107, 1148. — [4]) JB. f. 1882, 295; f. 1887, 478 und dieser Bericht, S. 588.

früher bei den Sulfaten des Kobalts und Nickels beobachtet hatte. Bei 0,3 g Salz in 100 ccm Flüssigkeit mufste ungefähr an Schwefelsäure das 30 fache vom Gewicht des Salzes hinzugefügt werden, bis kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoff mehr bei gewöhnlicher Temperatur entstand. Erwärmt man nun die Lösung, vermindert die Löslichkeit und vermehrt die Tension des Schwefelwasserstoffs, so bildet sich wieder Sulfür; man mufs, um z. B. bei 100° die Wirkung des Schwefelwasserstoffes aufzuheben, von der freien Säure das 90- bis 100 fache der in Verbindung befindlichen Säuremenge hinzusetzen. Die Menge der Bedingungen, welche bei der Umwandlung des Zinksulfates in Zinksulfid ins Spiel kommen, bringt es mit sich, dafs in jedem einzelnen Falle ein verschiedenes, mit den Bedingungen veränderliches Resultat erhalten wird.

G. Andrée[1]) hat die Einwirkung von gewissen Oxyden auf die *Chloride des Zinks und Mangans* untersucht. Setzt man einer erwärmten, aber nicht kochenden Lösung von 500 g Zinkchlorid in 750 g Wasser nach und nach gelbes *Quecksilberoxyd* hinzu, bis die Lösung undurchsichtig wird, so schwärzt sich anfänglich das Oxyd, hierauf löst es sich reichlich auf. Der beim Erkalten sich abscheidende weifse Niederschlag ist amorph, und besteht aus *Zinkoxychlorid*, dem nur Spuren von Quecksilber anhaften. Pulverisirte *Bleiglätte* löst sich schwierig in einer heifsen Lösung von Zinkchlorid, nach längerer Berührung und gelindem Kochen erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit feine, sehr glänzende Nadeln, welche man auf porösem Porcellan trocknet, und deren Zusammensetzung gröfstentheils einer Verbindung des *Zinkoxychlorids*, $ZnCl_2 . 3 ZnO$ mit *Zinkchlorid-Bleioxyd*, $ZnCl_2 . PbO$, entsprechen. Frisch gefälltes und noch feuchtes *Kupferoxyd* verwandelt sich rasch beim Kochen mit einer Lösung von Zinkchlorid in ein grünes Pulver. Nach längerer Einwirkung erhält man einen Körper von nahezu constanter Zusammensetzung $(ZnCl_2 . ZnO . 2 CuO) . (ZnCl_2 . 3 CuO) . 6 H_2O$. Bei der Einwirkung der gleichen *Oxyde* auf *Manganchlorür* erhielt Er folgende Resultate:

---

[1]) Compt. rend. **106**, 854.

it *Kupferoxyd* ein apfelgrünes Pulver von der Zusammensetzung $nCl_2 . 3 CuO . 3 H_2O$. Mit pulverisirter *Bleiglätte* entstand nur leichlorid und beim Eingiefsen der Mutterlauge in viel Wasser leioxychlorid, $(PbCl_2 . PbO)_2 . 3 H_2O$. Seine Versuche, ammoniakasche Oxychloride darzustellen, in welchen das Metall der mit em Ammoniak verbundenen Basis ein anderes, als das des hlorids war, hatten trotz zahlreicher Bemühungen keinen Erfolg.

A. de Schulten[1]) hat die *wasserfreien Sulfate des Zinks nd Cadmiums* krystallisirt erhalten, indem Er langsam die ösung dieser Sulfate in concentrirter Schwefelsäure verdampfte nd die anhängende Schwefelsäure danach in einer Platinchale bei mäfsiger Hitze verflüchtigte. Besonders die Krystalle es *Zinksulfats* müssen sehr mäfsig erhitzt werden, da sie sonst re Durchsichtigkeit verlieren. Die Krystalle des *Cadmiumulfats* ertragen besser die Wärme. Die beiden Sulfate bieten ich in Form gut spiegelnder Krystalle dar, die des Zinksulfats erden jedoch bald trübe an der Luft, während die des Cadmiumulfats sich viel langsamer verändern. Das spec. Gewicht des rystallisirten Zinksulfats ist 3,74 bei 15°, das Molekularvolumen 3; das spec. Gewicht des Cadmiumsulfats ist 4,72 bei 15°, sein lolekularvolumen 44. Das Cadmiumsulfat bildet orthorhombische bgeplattete Prismen, das Zinksulfat rechtwinkelige Tafeln des rthorhombischen Systems, welche identisch sind mit dem natürch vorkommenden *Zinkosit.*

Derselbe[2]) hat die *Einwirkung des Calciumcarbonats auf hlor- und Bromcadmium*, in der Absicht, ein krystallisirtes *admiumcarbonat* darzustellen[3]), näher untersucht. Seine Verche zeigten jedoch, dass der kohlensaure Kalk auf das Chlordmium bei einer Temperatur von 200° im zugeschmolzenen hr nicht nach der Gleichung $CdCl_2 + CaCO_3 = CdCO_3$ $CaCl_2$ reagirt, sondern dafs sich freie Kohlensäure bildet und fs die in kleinen hexagonalen Prismen sich ausscheidenden ystalle aus einem *Oxychlorid des Cadmiums*, $Cd(OH)Cl$, be-

---

[1]) Compt. rend. 107, 405. — [2]) Daselbst 106, 1674. — [3]) Vgl. narmont, JB. f. 1850, 254.

stehen. Dieselben verlieren ihr Wasser vollständig erst beim Glühen. Ihr spec. Gewicht ist 4,56 bei 15°. Erhitzt man Cadmiumhydroxyd mit einer Lösung von Chlorcadmium im geschmolzenen Rohr, so erhält man ähnliche, sehr kleine Kryställchen, vermengt mit unregelmäfsigen Körnern. Das Cadmiumhydroxyd wird übrigens schon in der Kälte von einer Lösung des Cadmiumchlorids, -bromids oder -jodids angegriffen und in eine amorphe Masse verwandelt, welche schon von Habermann[1]) durch Fällen einer Chlorcadmiumlösung mit verdünntem Ammoniak erhalten worden ist. Läfst man kohlensauren Kalk auf eine Lösung von Cadmiumbromid im zugeschmolzenen Rohr einwirken, so erhält man Krystalle des *Cadmiumoxybromids*, Cd(OH)Br, aus mikroskopischen, dünnen, farblosen Blättchen bestehend, vom spec. Gewicht 4,87 bei 15°. Erhitzt man kohlensauren Kalk mit einer Lösung von *Jodcadmium*, so erhält man keinen Niederschlag.

H. N. Warren[2]) gab einen einfachen Apparat an, um *krystallisirtes Kupfer* auf elektrolytischem Wege zu erhalten, der übrigens nichts Neues bietet.

Nach Demselben[3]) wird *Kupfer*, wenn es der Einwirkung von Schwefeldämpfen ausgesetzt wird, gleichmäfsig von aufsen nach innen mit einer Schicht von *Schwefelkupfer* überzogen.

Nach dem polytechnischen Notizblatt[4]) erhält man schöne *Kupferkrystalle*, wenn man eine unten durch eine Schweinsblase verschlossene Röhre mit Kupfersulfatlösung füllt und noch einige Stücke Kupfervitriol in die Lösung hängt. Die Röhre taucht man in ein mit Chlornatrium gefülltes Gefäfs und stellt einen galvanischen Strom dadurch her, dafs man in das Kochsalz einen Zinkstreifen, in das Kupfersulfat einen Kupferstreifen hängt, welche beide mit einem Kupferdraht verbunden werden. Nach wenigen Tagen erscheinen auf dem Kupferstreifen kleine Krystalle von metallischem Kupfer, die schnell wachsen, einen schönen metallischen Glanz besitzen und aus chemisch

---

[1]) JB. f. 1884, 321. — [2]) Chem. News **57**, 184. — [3]) Daselbst, S. 95. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1168 (Ausz.); Polyt. Notizbl. **43**, 166.

reinem Kupfer bestehen. Auch von *Silber*, *Antimon*, *Wismuth* und *Zink* lassen sich in ähnlicher Weise Krystalle gewinnen.

A. Destrem[1]) hat die Abscheidung des *Kupfers* aus seinen Lösungen durch Zink näher untersucht. Das Aussehen des Kupfers, das durch das Zink ersetzt wird, ist bei den verschiedenen Salzen ein verschiedenes. Beim Sulfat, Nitrat, überhaupt bei allen Salzen mit starken Säuren, ist der Niederschlag wenig anhängend, pulverig und von kastanienbrauner oder schwärzlicher Farbe. In schwach alkalischen Lösungen, wie Cuprammoniumsulfat, ist der Niederschlag roth und vollkommen adhärent. Aus Lösungen von Kupfersalzen mit schwachen Säuren zeigt der Niederschlag die gelbe Farbe des Messings und haftet sehr fest. Führt man die Versuche derart aus, daſs man ein Zinkblech während gleicher und sehr kurzer Zeit in die Lösung eines Kupfersalzes eintaucht, das Blech gut abwäscht, trocknet und wiegt, so findet man, daſs nach dem ersten Eintauchen des Zinkblechs in das Kupfersalz stets eine Gewichtsvermehrung, bei den folgenden, in gleicher Weise vorgenommenen Eintauchungen eine bis zum Constantwerden fortschreitende Gewichtsverminderung stattfindet. Da das Aequivalentgewicht des Kupfers 31,75, das des Zinks 32,5 ist, so müſste sich in allen Fällen, wenn ein einfacher Ersatz des Kupfers durch Zink stattfände, ein Gewichtsverlust constatiren lassen. Rechnet man dazu die Farbe der Niederschläge von hellgelb bis kupferroth, das vollständige Anhaften derselben, so läſst sich daraus der Schluſs ziehen, daſs in solchen neutralen oder schwach alkalischen Lösungen im ersten Augenblicke eine mehr oder weniger kupferreiche Legirung nach Art des *Messings* sich gebildet hat, die, wenn sie einmal nach dem ersten Eintauchen entstanden ist, wie eine geschlossene Kupferzinkkette wirkt, und von da an eine regelmäſsige Zersetzung des Kupfersalzes unter Abscheidung gleicher Aequivalente veranlaſst.

E. Chuard[2]) hat durch Krystallisation von *Kupferchlorid-*

---

[1]) Compt. rend. 106, 489. — [2]) Arch. ph. nat. [3] 19, 477 (Compte rendu des scéances de la Societé vaudoise des sciences naturelles à Lausanne).

lösungen unter 0° ein neues *Hydrat des Kupferchlorids* in blauen, wenig veränderlichen Krystallen, $CuCl_2 . 3H_2O$, erhalten. Seine Existenz erklärt die bekannten Veränderungen der Farbe, welche eine Kupferchloridlösung zeigt.

R. Engel[1]) hat die Einwirkung der *Chlorwasserstoffsäure auf Kupferchlorid* näher untersucht. Dieselbe entspricht im Allgemeinen dem schon von Ihm[2]) früher formulirten Gesetz, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

	Dichte der Lösung	Milliäquivalente des HCl	Milliäquivalente des $CuCl_2$	Summe der Aequivalente
		in 10 ccm Lösung bei 0°		
I.	1,490	0	91,75	91,75
II.	1,474	4,5	86,8	91,3
III.	1,457	7,8	83,2	91,0
IV.	1,435	10,5	79,3	89,8
V.	1,389	20,25	68,4	88,65
VI.	1,319	37,5	50,0	87,5
VII.	1,231	70,25	22,8	93,05
VIII.	1,288	102,5	23,5	126
IX.	1,323	128	26,7	154,7

Da jedoch mit Zunahme der Salzsäure eine vermehrte Löslichkeit des Kupferchlorids eintritt, so scheint dies die Existenz einer *Chlorwasserstoffverbindung des Kupferchlorids* anzuzeigen. In der That gelang es Ihm auch, diese Verbindung in Form schöner tiefgranatrother Nädelchen zu isoliren. Sättigt man eine Lösung von Kupferchlorid (in 10 ccm Lösung 30 bis 35 Milliäquiv. von $CuCl_2$) bei 20 bis 25° mit Salzsäuregas, so erhält man beim Erkalten auf 0° eine prächtige Krystallisation dieser Chlorwasserstoffverbindung. An der Luft verliert sie sofort Salzsäure und wird grün; schon einige Stunden reichen zu dieser Umwandlung hin, wenn der Körper in dünner Schicht vorhanden, und die Chlorwasserstoffsäure durch einen Luftstrom fortgeführt wird. Begünstigt man nicht das Entweichen der Chlorwasserstoffsäure, so hält die Zersetzung an, die Dissociationsspannung ist daher unterhalb 760 mm. In einer Chlorwasserstoffgasatmosphäre hält

[1]) Compt. rend. **106**, 273; Bull. soc. chim. [2] **50**, 93. — [2]) JB. f. 1886, 152.

die Verbindung sich gut, und es genügt, um eine theilweise zersetzte und grün gewordene Substanz wieder in die granatrothen Krystalle zu verwandeln, dafs man Salzsäuregas darüber streichen läfst. Die Analyse führt zur Formel $CuCl_2 . 3 H_2O . HCl$. Da die Farbe der wasserhaltigen Kupferchloride grün oder blau ist, so deutet die rothe Farbe darauf hin, dafs sich das Chlorid im wasserfreien Zustande darin vorfindet und dafs sämmtliches Wasser von der Salzsäure gebunden ist.

Auch P. Sabatier[1]) hat über ein *Chlorhydrat des Kupferchlorids* Mittheilung gemacht. Leitet man einen Strom von Salzsäuregas in eine gesättigte Lösung von Kupferchlorid, so bräunt und erwärmt sich dieselbe, und beim Abkühlen erhält man eine beinahe compacte Krystallmasse des gewöhnlichen Hydrats, $CuCl_2 . 2 H_2O$; fährt man mit dem Einleiten fort, so verflüssigt sich die Masse aufs Neue, indem sie sich stark erhitzt, und bei der Abkühlung scheidet sich eine viel geringere Menge, anscheinend gelber Krystalle ab, welche abgesaugt sich wieder aus den gewöhnlichen Krystallen des Kupferchlorids bestehend erwiesen. Vermehrt man daher die Menge der Salzsäure fortwährend, so vermindert sich zuerst die Löslichkeit des Kupferchlorids, durchschreitet ein Minimum, um später wieder zuzunehmen, wie dies aus den folgenden Bestimmungen für eine Temperatur von 21,5° festgestellt ist.

Proc. HCl	Proc. Cu	Proc. HCl	Proc. Cu	Proc. HCl	Proc. Cu
0	22,3	15,9	9,67	28,9	11,83
1,9	20,4	18,1	8,56	29,3	12,54
3,8	17,4	27,6	11,10		

Die Zunahme der Löslichkeit scheint genau mit der Aenderung der Farbe der Lösung von Grün in Roth zusammenzufallen. Erkaltet man die rothbraune Lösung auf 0°, so erhält man eine aus strahlig angeordneten Nadeln bestehende Krystallmasse von schön rother Farbe, welche sich nur unter ihrer Mutterlauge conserviren läfst, auf einer porösen Platte jedoch, sogar in einer säureatmosphäre, in das gewöhnliche Chlorid übergeht.

[1]) Compt. rend. **106**, 1724; Bull. soc. chim. [2] **50**, 86.

Nach dem Verfahren von Recoura[1]) in geschlossener Rö mittels festgestampften Kaolins getrocknet, ergaben sie die sammensetzung $CuCl_2 . 2 HCl . 5 H_2O$. An der Luft verlieren Krystalle sofort ihre Salzsäure und gehen in die mattgrü Nadeln des Chlorids, $CuCl_2 . 2 H_2O$, über. — Bezüglich der Mitt lung von R. Engel (s. S. 618) über denselben Gegenstand kannte Er[2]) dessen Priorität an, ist jedoch der Ansicht, dafs von Ihm aufgestellte Formel die Zusammensetzung des Ch hydrats des Kupfers richtiger ausdrücke, als die Analysen Engel, welche mit einem Präparat ausgeführt wurden, das sc eine oberflächliche Zersetzung erfahren hatte.

L. L. de Koninck[3]) beschrieb die Darstellung des *Kup ammoniumbromids.* In eine Stöpselflasche bringt man eine wogene Menge Kupferspäne mit ungefähr zweimal so viel Wa und fügt unter Umrühren und zeitweisem Abkühlen nach nach Brom zu, bis das Metall sowie das anfänglich sich bilde weifse Kupferbromür gänzlich verschwunden sind und Brom waltet. Die dunkelbraune Lösung wird in einer Schale erh bis der kleine Ueberschufs an Brom verschwunden ist. Zu gebildeten Kupferbromid fügt man nun eine entsprechende Me Bromammonium im Verhältnisse von $2 NH_4Br$ auf 1 Cu, und wirkt durch Concentriren und langsames Abkühlen die Kryst sation. Die Krystalle sind schön smaragdgrün, gut ausgebil und scheinen dem rhombischen System anzugehören; ihre sammensetzung ist $CuBr_2 . 2 NH_4Br . 2 H_2O$. Unter dem Exsicca verliert das Salz nach und nach sein Krystallwasser und zerfällt ein schwärzliches Pulver. Die concentrirte Lösung ist dunkelw roth, die verdünnte dagegen schwach bläulichgrün. Der Ueb gang der Farbe findet (bei gewöhnlicher Temperatur) statt, w 1 Thl. Salz in 3 Thln. Wasser gelöst ist. Je höher die Tem ratur, um so mehr Wasser kann man der Lösung hinzufüg bis der Uebergang der rothen Farbe in die grüne erfolgt.

P. A. Latschinoff[4]) hat das Verhalten des *Kupfersul*

---

[1]) JB. f. 1887, 515. — [2]) Compt. rend. 107, 40; Bull. soc. chim. [2] 171. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 507. — [4]) Chem. Centr. 1888, 1 (Ausz.); Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1888 [1] 585.

gegen Wasser, Ammoniak und Salzsäure näher untersucht. Kupfervitriol, $CuSO_4 . 5 H_2O$, verliert bei 180° $4^3/_4$ Mol. Wasser, das letzte Viertel erst über 200°; *Kupferammonsulfat*, $CuSO_4 . 5 NH_3$, bei 320° $4^3/_4$ Mol. Ammoniak, das letzte Viertel erst über 360°. Ammoniak verdrängt aus krystallisirtem Kupfersulfat das Krystallwasser vollständig; die umgekehrte Verdrängung konnte dagegen nicht beobachtet werden. Läfst man Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur langsam über Kupfervitriol streichen, so wird anfangs kein Wasser verdrängt und es entsteht die *Verbindung* $CuSO_4 . 5 H_2O . 3 HCl$; bei weiterer Einwirkung tritt Wasser und damit auch zugleich ein Theil des aufgenommenen Chlorwasserstoffs aus und es entsteht $CuSO_4 . 2 H_2O . 2 HCl$. Schliefslich bildet sich beim Darüberleiten von Luft $[CuSO_4 . H_2O]_8 . HCl$; das letzte Achtel Salzsäure läfst sich durch die Einwirkung von Luft nicht verdrängen.

G. Vortmann[1]) hat die schon wiederholt[2]) studirte Einwirkung von *Natriumthiosulfat auf Kupferoxydsalze* aufs Neue untersucht. Bei Zusatz von Natriumthiosulfat zu einer Kupfersalzlösung findet eine bald verschwindende Braunfärbung statt; dieselbe hält sich beim Chlorid länger als beim Sulfat, ferner in concentrirter und kalter Flüssigkeit länger als in verdünnter oder warmer Lösung. Die Ursache dieser Braunfärbung rührt wahrscheinlich von einem braun gefärbten *thioschwefelsauren Kupferoxyd* her, welches aber sehr bald unter Bildung von Kupferoxydulsalz sich entfärbt. Dabei geht ein Theil des Natriumthiosulfats in Folge der Oxydation durch das Kupfersalz in *tetrathionsaures Natron* über; die Gegenwart von Schwefelsäure konnte Er dagegen niemals beobachten. Er fand ferner, dafs das sich abscheidende gelbe Salz nicht homogen ist, sondern aus zwei Salzen besteht, welche man auf folgende Weise rein erhält. Versetzt man die Lösung von 2 Thln. krystallisirtem Kupfervitriol, in 5 Thln. Wasser gelöst, mit einer Lösung von

---

[1]) Monatsh. Chem. 1888, 165 bis 179. — [2]) Vgl. Lentz, Ann. Chem. 40, 99; Siewert, Ann. Phys. [1] 56, 323; Kessel, JB. f. 1877, 273; f. 1878, 288.

4 Thln. Natriumthiosulfat in 4 Thln. Wasser, d. h. mischt m die kalt gesättigten Lösungen dieser Salze im Verhältn 1 Mol. Kupfersulfat zu 2 Mol. Natriumthiosulfat und läfst d Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder stellt sie kaltes Wasser, so scheidet sich allmählich ein grünlichgelb Salz in mikroskopisch kleinen, prismatischen Kryställchen a welche aus einem *Doppelsalz von Cuprothiosulfat mit Natriu thiosulfat*, $Cu_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3 . 3H_2O$, bestehen. Wenn man jedo die Kupfersulfat- und Natriumthiosulfatlösung vor dem Zusamme bringen auf 40° erwärmt und dann mischt, so steigt die Temp ratur der Mischung um 5 bis 7°, und beim Stehen bei 4 scheidet sich ein intensiv citronengelbes Salz in mikroskopis kleinen Krystallen ab, welche sich an den Wandungen des G fäfses als Krusten oder Warzen absetzen. Die Zusammensetzu dieses Salzes ist $3Cu_2S_2O_3 . 2Na_2S_2O_3 . 8H_2O$; dasselbe ist da jenige, für welches verschiedene Formeln [1]) aufgestellt word sind, welche sich dadurch erklären, dafs gewöhnlich ein Gemen der beiden von Ihm beschriebenen Salze der Analyse unterworf worden sind. Das *Kupferthiosulfat* selbst, welches v. Hauer dargestellt zu haben vermeint, konnte Er nicht erhalten. B züglich der Verbindungen, die auf 1 Mol. Cuprothiosulfat me als 1 Mol. Natriumthiosulfat enthalten, stimmen die bisherig Angaben ziemlich überein. Man erhält sie in Form von ölig Flüssigkeiten beim Versetzen der Lösung des $^3/_2$-Doppelsalz nebst der berechneten Menge Natriumthiosulfat mit Alkoh Durch wiederholtes Verrühren mit erneuten Mengen absolut Alkohols werden sie immer zähflüssiger und erstarren schlie lich zu leicht zerreiblichen, krystallinischen, gelblichen bis weifs Massen. Sie sind beständiger als die oben beschriebenen Salz lösen sich leicht in Wasser, sind jedoch nicht zerfliefslich. Ih Lösung giebt mit Baryumchlorid einen weifsen, in Wasser fa unlöslichen Niederschlag des *Baryumdoppelsalzes*, Cu_2S_2 . $2BaS_2O_3 . 7H_2O$. Die von Ihm analysirten *Natriumdoppelsal*

---

[1]) Russel, Chem. Zeitung 9, 233; Jochum, JB. f. 1885, 394. [2]) v. Hauer, JB. f. 1854, 365.

hatten die Formel $Cu_2S_2O_3 . 2 Na_2S_2O_3 . 4 H_2O$; $Cu_2S_2O_3 . 3 Na_2S_2O_3 . 2 H_2O$; $Cu_2S_2O_3 . 4 Na_2S_2O_3 . 6 H_2O$.

R. Schneider[1]) hat durch Einwirkung einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung auf das von Ihm[2]) früher erhaltene Kalium-Eisensulfid, K_2S, Fe_2S_3, unter Vermeidung des Zutritts der Luft *Cupro-Eisensulfid*, d. i. *Kupferkies* künstlich dargestellt. Die Einwirkung der Kupferlösung auf die mit luftfreiem, ausgekochtem Wasser übergossenen Krystalle des Kalium-Eisensulfids macht sich sehr bald an der Farbenänderung bemerkbar, indem die rothbraune Farbe der ursprünglichen Krystalle zunächst in Gelblichbraun übergeht, um ganz allmählich anfangs einen dunkleren, später helleren broncefarbenen Ton anzunehmen. Nach 24 bis 30 Stunden werden die Krystalle mit ganz verdünnter Salzsäure behandelt, um den kleinen Rest vom unzersetzten Kaliumsalz ihnen zu entziehen und hierauf mit luftfreiem Wasser, zuletzt mit Alkohol gewaschen, sowie im Vacuum oder im Kohlensäurestrome getrocknet, indem sie an der Luft durch oberflächliche Oxydation bräunlich bis purpurroth anlaufen. Die so erhaltenen Krystalle zeigen lebhaften Metallglanz und eine schön gold- bis messinggelbe, schwach ins Grünliche getönte Farbe; das spec. Gewicht ist 3,6. Die Analysen stimmten gut zur Formel des Kupferkieses, $CuFeS_2$, resp. wie sich aus dieser Synthese ergiebt, $Cu_2S . Fe_2S_3$. Die geringen abweichenden Eigenschaften im Verhalten gegen Salz- und Salpetersäure der natürlichen Verbindung gegenüber der künstlich dargestellten erklären sich durch die erheblich dichtere Beschaffenheit der letzteren. Im Uebrigen zeigt der Vergleich der beiden Körper so viel Aehnliches, dafs an der Identität derselben nicht gezweifelt werden kann.

F. Hillebrand und H. S. Washington[3]) berichteten über einige seltene *Kupfermineralien* aus Utah. 1. *Olivenit.* Das Mineral findet sich in wohl ausgebildeten Krystallen von prismatischem oder tafelförmigem Habitus. Die von Ihnen ausgeführten Messungen ergaben beträchtliche Abweichungen von denen Phillips[4]).

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 38, 569. — [2]) JB. f. 1869, 196. — [3]) Sill. Am. J, [3] 35, 298. — [4]) Aus dem Jahre 1823.

Sie fanden $a : b : c = 0,9396 : 1 : 0,6726$. Die gefundenen Abweichungen von rechten Winkeln unter den Axen sind zu unbedeutend, um die Annahme des monoklinen Systems zu rechtfertigen. 2. *Erinit*, bildet krystallinische Ueberzüge von grüner Farbe. Härte 4,5. Die Analyse ergab:

CuO	ZnO	CaO	MgO	Fe_2O_3	As_2O_5	P_2O_5	H_2O
57,67	1,06	0,32	Spur	0,14	33,53	0,10	7,22
57,51	0,59	0,51	—	0,20	31,91	—	9,15

3. *Tirolit* findet sich in dünnen Schuppen auf Quarz, noch öfter in strahlig schuppigen Massen von schön apfelgrüner Farbe, manchmal mit einem Stich ins Blaue, vom spec. Gewicht 3,27 bei 20,5°. Nähere krystallographische Messungen waren unmöglich; optisch liefs sich die Dispersion $\varrho > v$, negative Doppelbrechung, die spitze Bisectrix senkrecht zur Spaltfläche und mit der c-Axe zusammen fallend, die stumpfe Bisectrix parallel a oder b bestimmen. Die Analyse ergab:

CuO	ZnO	CaO	MgO	As_2O_5	P_2O_5	SO_3	H_2O
45,22	0,04	6,84	0,05	28,78	Spur	?	17,26
46,38	Spur	6,69	0,04	26,22	Spur	2,27	17,57

Nimmt man die Schwefelsäure als von einer Beimengung von Gyps herrührend an, so berechnet sich die Formel $5\,CuO \,.\, As_2O_5 \,.\, 9\,H_2O$. 4. *Calkophyllit* kommt in kleinen, sechsseitigen Tafeln vor, an welchen sich die Flächen OR, $-R$, $-\frac{1}{2}R$, $-\frac{1}{4}R$, $-\frac{1}{6}R$ messen liefsen. 5. *Klinoklas* kommt bald in deutlich ausgebildeten Krystallen, bald in cylinderförmigen oder kugelförmigen Formen von dunkelblauer Farbe vor. Das spec. Gewicht ist 4,38 bei 19°, die Härte 2,5 bis 3. Die Messungen, von denen nur wenige gut ausführbar waren, ergaben die für die Species neuen Flächen P und $\frac{1}{3}P$. Die Analysen führten zur Formel $6\,CuO \,.\, As_2O_5 \,.\, 3\,H_2O$.

CuO	ZnO	As_2O_5	P_2O_5	H_2O	Fe_2O_3	SiO_2
62,44	0,05	29,59	0,05	7,72	0,12	0,06

6. *Mixit* findet sich in zarten Büscheln seidenartiger Nadeln von weisslich- bis hellgrüner Farbe, welche jedoch unmöglich von einem nicht krystallisirten grünen Ueberzug gesondert wer-

Die Analyse macht jedoch die Zugehörigkeit zu
alspecies wahrscheinlich. Dichte 3,79 bei 23,5°.

CaO	Bi_2O_3	As_2O_5	P_2O_5	H_2O	SiO_2	Fe_2O_3
0,26	11,18	28,79	0,06	11,04	0,42	0,97

nen des (7.) *Pharmakosiderits* wird nur angeführt.
t kommt in zwei Typen vor. Beim einen, dem ge-
Brochantit, herrscht der prismatische Habitus, beim
Makropyramide, 12.1.4, vor. Die Messungen stimm-
ld mit den für diese Species bekannten überein.
st und T. H. Norton[1]) machten Mittheilung über
nen von *Kupferantimonid* im östlichen Theile von
nicht weit von Mytilene. Das Mineral gleicht in
dem natürlichen Silber, die frische Bruchfläche zeigt
z, wird jedoch leicht, besonders in schwefelwasser-
Luft getrübt. Es zeigt keine Spur von Krystallisa-
stimmten Spaltflächen, sondern ist brüchig mit sehr
uch. Härte 4 bis 5; die Schmelzbarkeit liegt zwi-
onglanz und Natrolith, das spec. Gewicht bei 1,812.
ergab im Mittel 73,37 Proc. Cu, 26,86 Proc. Sb, was
en den Formeln Cu_5Sb und Cu_6Sb liegenden Zu-
ng entspricht. Durch Zusammenschmelzen von Kupfer
im richtigen Verhältnisse läfst sich eine ganz ähn-
nde Legirung von Kupfer und Antimon erhalten.
neral hat den Namen *Horsfordit* erhalten, zu Ehren
r Horsford an der Universität Harvard.
geois[2]) hat nach Seiner[3]) Methode auch *Hydrocerussit*
gestellt, indem Er auf eine Lösung von basischem
130° *Harnstoff* einwirken liefs. Beim Erhitzen im zu-
n Rohr während einiger Stunden erhält man eine
ystallisation von schönen perlmutterglänzenden Blätt-
c. Gewichts 6,14, unter dem Mikroskop unter der
naler tridymitähnlicher Tafeln von schwacher Doppel-

m. J. 10, 60; Chem. News 57, 138; Monit. scientif. [4] 2,
mpt. rend. 106, 1641; Bull. soc. chim. [2] 50, 83. — [3]) JB.

brechung erscheinend. Die Substanz löst sich unter Brau in Salpetersäure, bei 400° verliert sie Wasser und Kohlensäu Die Zusammensetzung ist $2\,PbCO_3 . Pb(OH)_2$. Dieselbe entspri derjenigen einer grofsen Zahl von Bleiweifsmustern, und es w daher interessant, verschiedene Sorten von *Bleiweifs* einer mikr skopischen Untersuchung unter Anwendung einer starken Ve gröfserung zu unterwerfen. Viele Bleiweifssorten, besonders d nach dem holländischen Verfahren dargestellte, zeigt nur klei unbestimmbare Körnchen. Andere, besonders das „*Silberweifs* welches durch Fällen von neutralem Bleiacetat mit kohlensaure Natron erhalten wird, bestehen jedoch fast gänzlich aus klein Prismen oder sehr spitzigen Doppelpyramiden des Cerussits. D nach dem heute fast ganz verlassenen Verfahren von Clic dargestellte Bleiweifs ist beinahe ganz krystallinisch; der gröfse Theil ist aus hexagonalen Blättchen gebildet, das Uebrige beste aus den Nadeln des Cerussits. Alle Krystalle sind zieml schlecht ausgebildet. Es ist leicht, diese Thatsache durch ein directen Versuch zu bestätigen. Wird eine kochende Lösu von Bleiessig mit Kohlensäure behandelt, so erhält man ei Masse von kleinen, hexagonalen, oft sternförmig vereinigt Blättchen und gleichzeitig eine wechselnde Menge von klein Prismen des *Cerussits*. Kalte Lösungen von Bleiessig geben m Kohlensäure nur unbestimmbare, kugelige Aggregate. Dieselb hexagonalen Blättchen erhält man, indem man eine verdünn Lösung von Bleioxydnatron mit Kohlensäure fällt. Aus *Hydr cerussit* besteht ferner der gröfste Theil des in perlmutte glänzenden Blättchen erscheinenden Niederschlages, mit welche sich das Blei bei Gegenwart von destillirtem Wasser bedeck In diesem Falle beobachtet man häufig Krystallite, indem d Umrisse der Blättchen abgeschnitten und unregelmäfsig ve zweigt erscheinen. Dieser Versuch erklärt das Vorkommen d Hydrocerussits bei *Langban* (Schweden), wo das Mineral da native Blei bedeckt [1]).

L. Michel [2]) stellte durch Erhitzen von 3 Aequivalente

[1]) Vgl. Nordenskiöld, JB. f. 1878, 1222. — [2]) Zeitschr. Kryst. 14 619 (Ausz.); Bull. soc. franç. Min. 1887, 10, 133.

phosphorsaurem resp. arsensaurem Blei oder eines Gemenges beider mit 1 Aeq. Chlorblei in einem Porcellantiegel, welcher in einem irdenen, mit Magnesia ausgefütterten Tiegel sich befand und hermetisch verschlossen war, bis zu 2 cm lange, 1 mm dicke, hexagonale Krystalle von *Pyromorphit* und *Mimetesit* dar. Durch Zusatz einer kleinen Menge Bleichromat erhält man gelbe oder orangefarbene, selten grasgrün gefärbte Krystalle.

L. G. Eakins[1]) hat zwei Sulfantimonite von Colorado untersucht. Das eine, aus einem *Bleisulfantimonit*, $3 PbS . 2 Sb_2 S_3$, bestehend, bildet kleine, nadelförmige Kryställchen, zu grauschwarzen, verfilzten, wolligen Massen vereinigt. Das andere erscheint in Gruppen von nadelförmigen, aus verlängerten, tiefgefurchten Prismen bestehenden Krystallen, welche der Zusammensetzung $5 PbS, 2 Sb_2 S_3$ entsprechen. In ihrem Verhalten vor dem Löthrohr zeigen sich beide Mineralien ähnlich.

A. Sjögren und C. H. Lundström[2]) haben ein neues *Bleisilicat*, das in den Mangangruben von Vermland vorkommt, beschrieben. Das neue Mineral, wegen seines hohen specifischen Gewichtes (6,55) *Barysil* genannt, ist dem Muscovit ähnlich und krystallisirt hexagonal. Seine Zusammensetzung ist $2 PbSiO_3 . PbO$, worin Bleioxyd zum Theil durch MnO, FeO, CaO und MgO ersetzt ist.

Leo Vignon[3]) machte einige Angaben über das durch Fällung erhaltene *Zinn*. Man bringt in eine verdünnte Zinnchlorürlösung (100 g $SnCl_2 . 2 H_2O$ in 2 Litern Wasser) zwei dünne Zinkbleche von etwa 80 g Gewicht und überläfst das Ganze sich selbst; nach 24 Stunden sammelt man das ausgeschiedene krystallisirte Zinn, wäscht es auf einem Sieb mit destillirtem Wasser aus, saugt ab und trocknet es zwischen Papier. Dieses Zinn läfst sich nicht schmelzen; in einer Porcellanschale an der Luft erhitzt, brennt es wie Zunder, in einer Porcellanröhre im Kohlenstoffstrome erhitzt, verwandelt es sich in unendlich viele kleine Zinnkügelchen, welche mit einem grauen Pulver gemengt sind,

[1]) Sill. Am. J. [3] 36, 450. — [2]) Ber. 1888, Ref. 286; Oefcrs. of Kongl. Soc. Vet. Akad. Förh. — [3]) Compt. rend. 107, 734.

und von dem sie durch Schlemmen getrennt werden können. Die Kügelchen bestehen aus gewöhnlichem Zinn, das Pulver verbrennt dagegen mit grofser Energie, wenn es an der Luft erhitzt wird. Die Natur der angewandten Zinnlösungen scheint keine Wirkung auf die Bildung dieses unschmelzbaren Zinns zu besitzen, dagegen ist die Neutralität der Lösung oder die Anwesenheit von freier Säure von wesentlichem Einflufs. Zinnchlorür, Zinnchlorid oder in Salzsäure gelöstes Zinnoxyd scheiden Zinn ab, welches schmelzbar ist und dem gewöhnlichen Zinn entspricht; aus den neutralen Lösungen der oben genannten Zinnverbindungen erhält man dagegen das *unschmelzbare Zinn*. Man beobachtet jedoch, dafs diese Art von Zinn sich nie sofort abscheidet; das nach einer Viertelstunde abgeschiedene Metall schmilzt und verhält sich auch sonst vollkommen normal; erst nach und nach modificirt sich das abgeschiedene Zinn mehr und mehr und zwar um so rascher, je neutraler die ursprüngliche Zinnlösung war. Die nähere Untersuchung dieses modificirten Zinns, sein geringeres specifisches Gewicht von 6,910 bis 7,198 bei 15°, der Zinngehalt von 96 bis 97 Proc. Sn, die beim Calciniren an der Luft stattfindende Gewichtszunahme deuten darauf hin, dafs das unschmelzbare Zinn keine neue Modification sei, sondern aus einem Gemenge von Zinn mit *Zinnoxydul* bestehe, in welchem 22,5 bis 33,4 Proc. von letzterem enthalten sein können. Diese verhältnifsmäfsig geringe Quantität an Oxydul reicht hin, um es unschmelzbar zu machen. Das durch die Wirkung des Zinks aus seinen neutralen Lösungen gefällte Zinn ist sehr oxydabel; einige Zeit der Luft ausgesetzt, enthielt es nach einigen Tagen eine beträchtliche, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes betragende Menge von Zinnoxydul.

H. Biltz und V. Meyer[1]) haben den Siedepunkt und das Molekulargewicht des *Zinnchlorürs* bestimmt. Der Siedepunkt des Zinnchlorürs wurde unter Anwendung des von Goldschmidt und V. Meyer[2]) beschriebenen Luftthermometers bei einer Versuchsreihe zu 604,5°, bei einer zweiten zu 607,7°, im Mittel bei-

---

[1]) Ber. 1888, 22. — [2]) Vgl. die JB. f. 1882, 47 citirte Abhandlung.

der zu 606,1° gefunden. Bezüglich der *Dampfdichte* des Zinnchlorürs haben Sie die Beobachtung gemacht, dafs der Dampf desselben bei Steigerung der Temperatur seine Dichte nur sehr allmählich verringert, so dafs man ihn Hunderte von Graden über den Siedepunkt erhitzen mufs, um zu dem Werthe $SnCl_2$ zu gelangen. Die Bestimmungen, die bei weniger als 100° oberhalb des Siedepunkts vorgenommen wurden, führten zu dem Ergebnifs, dafs die frühere[1]) Annahme, das Chlorür habe bei niederen Temperaturen die *Molekularform* Sn_2Cl_4, nicht aufrecht erhalten werden kann. Die bei niederen Temperaturen erhaltenen Werthe sind zwar gröfser als die der Formel $SnCl_2$ entsprechenden, bleiben aber nicht constant. Das Zinnchlorür, als ein beständiger und leicht in beliebiger Menge zu beschaffender Körper von constantem Siedepunkte, vervollständigt in erwünschter Weise die Zahl der bei höheren Temperaturen anwendbaren Erhitzungsflüssigkeiten. Die drei Körper, Schwefel (448°), Phosphorsulfid (518°), Zinnchlorür (606°), liefern eine für derartige Untersuchungen nützliche Reihe von fixen Temperaturpunkten.

R. Engel[2]) hat die *Einwirkung der Salzsäure* auf das *Zinnchlorür* untersucht. Die gewöhnliche Annahme, dafs die Löslichkeit des Zinnchlorürs durch Salzsäure vermehrt werde, ist nur bis zu einem gewissen Grade richtig. Sobald die Menge der zugesetzten Salzsäure einen gewissen Werth erreicht, fällt sie Zinnchlorür aus der wässerigen Lösung und zwar so, dafs 1 Aeq. Säure nahezu 1 Aeq. des Salzes ersetzt. Führt man fort, die Säure zu vermehren, so vermindert sich zunächst noch der Gehalt an Zinnchlorür in der Lösung, hierauf vermehrt er sich rasch und hört schliefslich wieder auf, sich zu vermehren, wie dies aus folgender Tabelle, welche die in 10 ccm gesättigter Lösung enthaltenen Zinnchlorürmengen in Milliäquivalenten ausgedrückt enthält, hervorgeht.

---

[1]) Vgl. V. u. C. Meyer, JB. f. 1879, 49. In Rücksicht auf die beim Zinnchlorür gemachten Erfahrungen hält V. Meyer auch die damals für das Eisenchlorid gemachten Angaben (Mol.-Gew. = Fe_2Cl_6) nicht mehr für definitiv beweisend und hat daher eine erneute Untersuchung der Dampfdichte desselben begonnen. — [2]) Compt. rend. 106, 1398; Bull. soc. chim. [2] 50, 96.

	$SnCl_2$	HCl	Summe der Milliäquiv.	Spec. Gewicht	Wasser in Gramm
I.	74,0	0	74,0	1,532	8,33
II.	66,7	6,6	73,3	1,489	8,35
III.	63,75	13,54	77,29	1,471	8,19
IV.	68,4	24,8	93,2	1,524	7,87
V.	81,2	34,9	116,1	1,625	7,30
VI.	94,2	40,0	134,2	1,724	6,88
VII.	117,6	44,0	161,6	1,883	6,11
VIII.	147,6	49,4	197,0	2,114	5,38
IX.	156,4	66,0	222,4	2,190	4,71
X.	157	78,0	235	2,199	4,31

Eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Versuchs X erhält man, wenn man bei 0° einen Strom von trockenem Salzsäuregas über die Krystalle von Zinnchlorür leitet. Dieselben zerfließen theilweise und geben Krystalle von der schon von Ditte[1]) erhaltenen *Verbindung* $SnCl_2 . H_2O$, während die entstandene Flüssigkeit der Formel $SnCl_2 . HCl . 3 H_2O$ entspricht. Diese Flüssigkeit scheint nicht nur eine Auflösung des Zinnchlorürs in Salzsäure, sondern eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Chlorwasserstoffverbindung des Zinnchlorürs zu sein. Dasselbe läfst sich auch bei 0° nicht fest erhalten, sondern krystallisirt erst unterhalb —28° in seideglänzenden Nadeln, welche zwischen —28° und —27° wieder schmelzen. Drei während des Schmelzens herausgenommene Proben zeigten alle die Zusammensetzung $SnCl_2 . HCl . 3 H_2O$, so dafs hier ein bestimmtes *Chlorhydrat des Zinnchlorürs* vorliegt.

Th. König und O. von der Pfordten[2]) haben in Fortsetzung Ihrer[3]) Versuche über das Titan durch Einwirkung von Salzsäure auf Titanchlorid eine Reihe von *Oxychloriden des Titans* dargestellt. Trockenes Salzsäuregas wirkt auf das Titanchlorid gar nicht ein, auch in ätherischer oder alkoholischer Lösung wurde kein Körper erhalten, der mehr Chlor enthielt als das Chlorid, eine dem Zinnchlorid-Chlorwasserstoff oder Platinchlorid-Chlorwasserstoff entsprechende Verbindung des Titanchlorids mit Chlorwasserstoff giebt es somit nicht. Bei Gegen-

[1]) JB. f. 1883, 403. — [2]) Ber. 1888, 1708. — [3]) JB. f. 1886, 447 ff.

wart von Wasser, d. h. bei Anwendung concentrirter Chlorwasserstoffsäure, erhält man jedoch eine Reihe von Verbindungen, welche an der Stelle des Chlors im Titanchlorid Hydroxylgruppen enthalten. Die entstandenen Verbindungen besitzen allerdings sehr mangelhaft ausgeprägte physikalische Eigenschaften, zeigen keine Krystallisationsfähigkeit und gestatten auch nicht die Ermittelung ihres Molekulargewichtes. Die analytischen Resultate führen jedoch zu folgenden Verbindungen, $TiCl_4$, $TiCl_3(OH)$, $TiCl_2(OH)$, $TiCl(OH)_3$, welche als Chloride der *Orthotitansäure* bezeichnet werden können. Das *Trichlorid der Titansäure*, $TiCl_3(OH)$ wird leicht erhalten, wenn man die berechneten Mengen Titanchlorid und Salzsäure auf einander wirken läfst. Das Zusammenbringen der beiden Körper hat mit grofser Vorsicht zu geschehen, da die Einwirkung eine sehr heftige ist. Nimmt man so viel Salzsäure, dafs ihr Wassergehalt 1 Mol. auf 1 Mol. Titanchlorid beträgt, so vereinigen sich beide Flüssigkeiten zu einem festen Körper, dem Trichlorid. Fügt man zu Titanchlorid allmählich concentrirte Salzsäure, so entsteht das *Dichlorid*, $TiCl_2(OH)_2$, und dieses löst sich in überschüssiger Salzsäure auf. Derselbe Körper entsteht aber auch, wenn man so wenig Salzsäure verwendet, dafs noch etwas Titanchlorid unangegriffen bleibt; auch wird er bei der Einwirkung von möglichst wenig Wasser erhalten. Das Tri- und Dichlorid der Titansäure zerfliefsen an der Luft und bilden mit dem Wasserdampf das *Monochlorid*, $TiCl(OH)_3$, unter gleichzeitigem Freiwerden von Salzsäuregas. Dieses Monochlorid verändert sich an der Luft nicht weiter; erwärmt man es aber längere Zeit auf dem Wasserbade, so dafs Wasserdampf zutreten kann, so verliert es reichlich Salzsäuregas, ohne jedoch vollständig in Titansäurehydrat $Ti(OH)_4$ überzugehen. Zur Darstellung des Trichlorids der Titansäure bringt man 15 g Titanchlorid allmählich zu 2 ccm 36 proc. Salzsäure; unter starkem Aufblähen entsteht eine feste Verbindung, welche möglichst rasch ins Vacuum gebracht werden muss. Nach einigen Tagen ist der Körper chlorwasserstofffrei und stellt dann eine gelbe lockere Masse vor, welche in Wasser und Alkohol unter starkem Zischen leicht löslich ist. Mit absolutem Aether

behandelt, tritt unter ebenfalls heftiger Reaction zuerst Lösung ein, ein weiterer Zusatz bewirkt aber die Ausscheidung eines weifsen Körpers, der an der Luft sofort zerfliefst. Die wässerige Lösung ist ziemlich beständig. Das auf verschiedene Weise dargestellte *Dichlorid*, $Ti(OH)_2Cl_2$, bildet eine sehr voluminöse gelbe Masse, wenn es aus den berechneten Mengen Titanchlorid bereitet, oder es ist glasartig, wenn es durch Verdunsten der Lösung von Titanchlorid in Salzsäure entstanden ist. In Alkohol und in Aether löst es sich; aus letzterer Lösung wird durch viel absoluten Aether ein weifser Körper ausgefällt. Die Lösung in Wasser, die ruhig von statten geht, scheidet beim Kochen sofort Titansäure ab. Das *Monochlorid der Titansäure*, $Ti(OH)_3Cl$, bildet sich bei der Einwirkung des Wasserdampfes auf das Tri- oder Dichlorid an der Luft; die beiden Chloride zerfliefsen dabei zunächst und gehen nach etwa einem Monat wieder in feste Form über. Das Monochlorid ist weifs, absolut luftbeständig und löst sich viel schwieriger in Wasser. Bei der wasserfreien Verbindung ist sogar zur Darstellung einer vollkommen klaren Lösung der Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure erforderlich. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether.

R. F. Wagner[1]) machte Angaben über das *Titanchlorid* und die *Titansäure*. Das rohe Titanchlorid hat stets eine gelbliche oder grünliche Farbe, welche in der Regel durch Eisenchlorid und freies Chlor, sowie durch Zersetzungsproducte des Titanchlorids durch Feuchtigkeit verursacht wird. Auch das Vanadinoxychlorid kann nach von der Pfordten[2]) eine Gelbfärbung bedingen. In den von Ihm dargestellten oder aus chemischen Fabriken bezogenen Präparaten konnte Er jedoch nur in einem Falle etwas Zinnchlorid, sonst aufser Eisen keine fremden Elemente entdecken. Chlor, Salzsäure und Eisenchlorid entfernt man durch ein- oder zweimalige langsame Destillation über Natriumamalgam. Bei fractionirter Destillation enthält die mittlere Fraction auch keine Zersetzungsproducte des Titanchlorids. Durch Eintropfen von Titanchlorid in Wasser läfst sich

---

[1]) Ber. 1888, 960. — [2]) JB. f. 1886, 449.

eine klare Lösung erzielen. Spritzt man aber Wasser in kleinen Portionen in das Chlorid hinein, indem man hiernach stets umschüttelt, so erhält man unter Entweichen von Salzsäure und Titanchlorid zuerst feste Zersetzungsproducte, dann eine grünlichgelbe, sehr zähe Flüssigkeit, endlich eine farblose Lösung, welche trotz der starken Erhitzung völlig klar ist und das Verhalten von Orthotitansäure zeigt. Das aus einer klaren Lösung in Salz- oder Schwefelsäure kalt gefällte und gewaschene *Orthotitansäurehydrat* liefert nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft nicht blofs weifses, sondern je nach der Behandlung auch grünes und weiterhin braunes bis schwarzes Hydrat, welches schliefslich aus jedem Orthohydrat entsteht. Selbst das ganz dunkle Hydrat zeigt noch die der Orthotitansäure eigenthümliche Feuererscheinung. Unmittelbar nach dieser hat die Titansäure röthliche oder rothgelbe Farbe. Erhitzt man noch genügend feuchtes und noch nicht hart gewordenes Orthotitansäurehydrat in einem Platintiegel vorsichtig, so vollzieht sich ein merkwürdiger Farbenwechsel, welcher auf der schnellen Aufeinanderfolge der verschiedenen Zustände der Titansäure beruht. Durch vorsichtiges Erhitzen kann man der Titansäure, an welcher sich die Glüherscheinung vollzogen hat, eine immer hellere Färbung verleihen, bis sie fast ganz weifs geworden ist. Dieses weifse Oxyd erscheint heifs noch immer citronengelb. Beim fortgesetzten Erhitzen wird die Titansäure mehr und mehr bräunlich. Ein dem zerstofsenen Rutil äufserst ähnliches Product kann man aus dem durchscheinenden grünen Hydrat erhalten. Die Titansäure hat keinen Glanz und behält sehr lange ihre weifse Farbe, wenn sie noch feucht einer hohen Temperatur ausgesetzt wird. Solche erdige Titansäure wird nur durch andauerndes heftiges Glühen etwas glänzend und diaphan. Das durch Kochen gefällte *Metatitansäurehydrat*, welches nach H. Rose keine Feuererscheinung zeigen und weifs bleiben soll, kann nach Ihm schon durch viertelstündiges Glühen eine bräunliche Farbe erlangen. Dieselbe ist ziemlich hell und wird selbst durch anhaltendes Glühen kaum dunkler. Läfst man Orthotitansäure längere Zeit unter Wasser stehen, so verwandelt sie sich zum Theil in Metatitansäure,

Dasselbe ist der Fall, wenn man das Orthohydrat mit kaltem, noch mehr, wenn man es mit heifsem Wasser auswäscht. Wird solche Titansäure geglüht, so nimmt sie theilweise oder ganz eine graue oder bläulichgraue Farbe an.

A. Piccini[1]) nimmt bezüglich der Auffindung der von A. Classen[2]) durch Einwirkung von *Wasserstoffhyperoxyd* auf *Titansäurelösungen* erhaltenen und sowohl zum qualitativen Nachweis als auch zur quantitativen Bestimmung der Titansäure vorgeschlagenen *Uebertitansäure*, TiO_3, die Priorität[3]) in Anspruch, was von A. Classen[4]) bestritten wird.

W. E. Hidden[5]) fand in dem Sommer 1879 in den Waschrückständen der Whistnant Goldgrube Polk County, Nordcarolina, neben Gold, Zirkon, Xenotim, Monazit und Rutil, kleine, aus Prisma, Pyramide und einem basischen Flächenpaar zusammengesetzte Krystalle, deren rhombische Natur sofort ins Auge fiel. Eine genauere krystallographische Bestimmung durch Des Cloizeaux ergab als Axenverhältnifs 0,99275 : 1 : 0,92337. Spec. Gewicht = 4,285. Nach den Analysen von Damour und Penfield besteht das Mineral aus reiner *Titansäure*, und stellt demnach eine *vierte Modification* derselben vor. Er nennt es *Edisonit*.

L. Lévy[6]) hat eine *Verbindung des Titans mit Silicium und Aluminium* dargestellt, welche in einigen Eigenschaften von der von Wöhler[7]) beschriebenen, aber nicht analysirten Verbindung abweicht und wahrscheinlich zwei isomorphe krystallisirte Körper, $TiAl_4$ und $SiAl_4$, enthält. 10 g Titan, 35 g in feine Stücke zerschnittener Aluminiumdraht, je 35 g geschmolzenes Kochsalz und Chlorkalium werden in einem Porcellantiegel, welcher zum Durchleiten von Wasserstoffgas eingerichtet ist, unter einer Decke von Kohle und Rutil, bei hoher Temperatur in einem Perrot'schen Ofen anderthalb Stunden zusammengeschmolzen. Beim langsamen Erkalten erhält man krystallinische Blättchen, welche in das geschmolzene Metall und die Chloride

---

1) Ber. 1888, 1391. — 2) Siehe den analytischen Theil dieses JB. — 3) JB. f. 1882, 350; f. 1883, 405. — 4) Ber. 1888, 1519. — 5) Sill. Am. J. [3] 36, 272. — 6) Compt. rend. 106, 66. — 7) JB. f. 1860, 130.

eingebettet sind, und die man durch Waschen mit Wasser und sehr verdünnter Salzsäure, sowie Auslesen der schön spiegelnden Blättchen von anderen unlöslichen Rückständen isoliren kann. Diese Blättchen, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, besitzen eine Stahlfarbe, das spec. Gewicht 3,11 bei 16° und zeigen unter dem Mikroskop Krystallgruppen mit Winkeln von 90°. Sie sind sehr zerbrechlich und leiten die Wärme gut. Sie verbrennen beim Glühen im Sauerstoff unter Funkensprühen; an der Luft sind sie unveränderlich; Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen wirken nicht auf dieselben ein. Die Halogene greifen sie unter Feuererscheinung an. Ueberhitzter Wasserdampf, Salpetersäure, selbst rauchende, ist darauf ohne Wirkung. Auch in der Wärme wirkt die Salpetersäure wenig ein. Dadurch, sowie durch ihre Dichte, unterscheidet sich diese Legirung von der von Wöhler erhaltenen. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure greifen sie in der Kälte nur schwach, in der Hitze stärker an. Königswasser ist ihr eigentliches Lösungsmittel; doch bleiben auch hierdurch einige schwarze Partikelchen, wahrscheinlich Kohle, ungelöst. Flusssäure greift nur schwierig an; von Kalilauge wird dagegen die Legirung vollständig unter Wasserstoffentwickelung aufgelöst. Die Analyse ergab: 70,92 und 71,2 Proc. Al, 26,8 und 26,5 Proc. Ti, 2,17 und 2,22 Proc. Si; woraus sich nahezu die Formel $9\,TiAl_4 . SiAl_4$ ergiebt.

Derselbe[1]) hat aufser dem früher[2]) mittelst der Fluoride erhaltenen Zinktrititanat vier neue *Zinktitanate* dargestellt, indem Er Titansäure mit Mischungen von Zinksulfat und Kaliumsulfat zusammenschmolz. *Zweibasisches Zinktitanat*, $TiO_2 . 2\,ZnO$, erhält man beim Erhitzen von 2 Thln. Titansäure, 15 Thln. Kaliumsulfat und 15 Thln. Zinksulfat in einem Tiegel bei Weissgluth. Auch das anderthalbfach basische Zinktitanat geht in dieses Titanat über, wenn man es mit einem Ueberschusse von Alkalisulfat oder -chlorid zusammenschmilzt. Es zeigt kleine, schwarze, krystallinische Stückchen vom spec. Gewicht 4,16 bei 20°, welche von Chlor zersetzt, von Wasserstoff nicht angegriffen werden. *Andert-*

[1]) Compt. rend. **107**, 421. — [2]) JB. f. 1887, 552.

halbbasisches Zinktitanat, $2\,TiO_2 . 3\,ZnO$, bildet sich beim Erhitzen zur Dunkelrothgluth eines Gemenges von 1 Thl. Titansäure, 5 Thln. Zinksulfat und 1 bis 2 Thln. Kaliumsulfat. Man erhält derart eine feste Masse, welche man aufs Neue mit Zinksulfat und dem Schmelzmittel schmilzt, sowie mit Schwefelsäure auswäscht. Es ist ein gelbes, krystallinisches Pulver von der Dichte 3,83 bei 20°, unzersetzbar durch Hitze. Chlor zerstört es, Wasserstoff reducirt es zu Titansäure und metallischem Zink; durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird es langsam angegriffen. *Neutrales Zinktitanat* erhält man beim Erhitzen zur Weifsgluth eines Gemenges von 2 Thln. Titansäure, 8 Thln. Zinksulfat nebst 3 Thln. Kaliumsulfat, und Waschen der violetten Masse mit Schwefelsäure und Wasser, als hellviolette Masse von muscheligem Bruch, manchmal Krystallnadeln enthaltend. Spec. Gewicht 3,17 bei 20°. Chlor zerstört es, Wasserstoff wirkt nicht ein, selbst kochende Schwefelsäure und concentrirte Kalilauge greifen es nur schwierig an. *Saures Zinktitanat*, $5\,TiO_2 . 4\,ZnO$, entsteht beim vierstündigen Erhitzen von 3 Thln. Titansäure, 12 Thln. Zinksulfat und 1 Thl. Kaliumsulfat zur Kirschrothgluth, in kleinen, blätterigen Krystallen von hellkaffeebrauner Farbe, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit dem spec. Gewicht 3,68 bei 19°. Der Körper wird durch Chlor zersetzt, aber nicht von Wasserstoff angegriffen; concentrirte Säuren sind darauf in der Kälte ohne Wirkung, in der Hitze lösen sie ihn alle, mit Ausnahme der Salzsäure. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs die Zusammensetzung dieser Titanate von zwei Factoren abhängig ist, erstens von der Temperatur und zweitens von der Menge des als Schmelzmittel dienenden Kaliumsulfats. Bei Dunkelrothgluth bildet sich immer das anderthalbbasische Zinktitanat, bei lebhafter Rothgluth die drei anderen Titanate, und die Zusammensetzung des Productes hängt dann von dem Verhältnisse des Gewichtes des Schmelzmittels zu dem des Zinksulfats ab. Ist dieses Verhältnifs viel weniger als 1 : 2, so entsteht das saure Titanat, ist es nahezu 1 : 2, so bildet sich das neutrale und überschreitet es 1 : 1, so wird das zweibasische Titanat gebildet.

W. Blomstrand[1]) erörterte die Gründe, welche ihn ıssen, bei *Zirkon*, *Katapleït*, *Eudialyt* und anderen Mine- die *Zirkonerde* als Basis in der Verbindung enthalten an- nen. Diese Gründe bestehen hauptsächlich in den ge- Säureeigenschaften der Zirkonerde, sowie in der gröfseren hheit und Natürlichkeit der Formeln, welche man dann nannte Mineralien erhält.

. E. Hidden und J. B. Mackintosh[2]) haben unter den *en*, welche in der Freeman-Grube am Green River und ce Land, beide in Henderson County, Nordcarolina, ge- in zerzetzten granitischen und gneisartigen Gesteinen vor- n, ein Mineral, *Auerlith*, in geringer Menge aufgefunden, der Krystallform mit dem Zirkon nahe übereinstimmt, sweilen prismatischer entwickelt ist, als der Zirkon des- Fundortes, und oft mit diesem in paralleler Stellung ver- n. Die Farbe des Minerals wechselt von Hellcitronen- durch verschiedene Nüancen von Orange hindurch bis ıunroth. Die Krystallform ist entschieden tetragonal, nur r Verbindung des Prisma's mit der Pyramide bestehend. lächen sind jedoch zu rauh und uneben, um genauere ıgen anstellen zu können. Der Körper ist sehr zerbrechlich rbröckelt leicht, seine Härte ist 2,5 bis 3, das spec. Gewicht is 4,766. Der gröfste der aufgefundenen Krystalle war 1 cm die meisten wenig über 1 mm. Die Analyse ergab:

P_2O_5	ThO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Al_2O_3	$H_2O + CO_2$
7,46	70,13	1,38	0,49	0,29	1,10	11,21
—	69,23	1,42	—	—	—	10,7
7,59	—	—	—	—	—	9,88 1,00

'und dieser Analysen stellen Sie für das Mineral die Formel $SiO_2 . {}^1/_3 P_2O_5) 2 H_2O$ auf, wobei sich SiO_2 und P_2O_5 in lnden Verhältnissen vertreten können; obgleich besonders icksicht auf die beobachteten Verwachsungen mit Xenotim

---

[1]) 'eitschr. Kryst. 15, 83 (Ausz.); Bih. f. Sv. Vet. Akad. Handl. 1886, Nr. 9, S. 1 bis 15. — [2]) Sill. Am. J. [3] 36, 461; Zeitschr. Kryst.

und Zirkon der Gedanke nahe liegt, dafs in demselben ein Gemenge von *Thoriumsilicat* mit *Thoriumphosphat* vorliegt. Eine ähnliche Vertretung von Kieselsäure durch Phosphorsäure nehmen Sie auch bei Eakin's [1]) *Xanthitanit* an. Während *Thoriumphosphat* als ein schwer löslicher Körper gilt, zersetzt sich das Mineral leicht durch Salzsäure unter Abscheidung von gallertiger Kieselsäure. Es ist unschmelzbar und wird beim starken Erhitzen dunkelbraun, sowie nach der Abkühlung wieder orangefarben. Den Namen Auerlith oder Auerit wählten Sie zu Ehren Auer v. Welsbach's, dem Erfinder des Zirkonbrenners, dem die grofse Steigerung der Zirkonproduction zu danken ist.

Nach P. Hautefeuille und A. Perrey [2]) kann der von St. Claire Deville und Caron [3]) bei hoher Temperatur durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Zirkonerde oder durch Einwirkung von Zirkonfluorid auf Kieselsäure erhaltene *Zirkon*, schon bei einer Temperatur, welche 700° nicht überschreitet, durch die mineralisirende Wirkung des Lithiumdimolybdats auf ein Gemenge von Zirkonerde und Kieselsäure dargestellt werden. Enthält die Mischung einen Ueberschuss an Zirkonerde, so ist der Zirkon das einzige Product der Reaction; ist überschüssige Kieselsäure vorhanden, so bildet sich gleichzeitig *Tridymit*, der durch Behandeln mit schwacher Flufssäure entfernt werden kann. Die so erhaltenen *Zirkonkrystalle* sind durchscheinende Prismen von sehr lebhaftem Glanz und der Dichte 4,6, wie der natürlich vorkommende; sie gehören dem quadratischen System an.

L. F. Nilson und O. Pettersson [4]) haben drei bestimmte und im Gaszustand beständige Verbindungen des Indiums mit Chlor dargestellt. *Indiumtrichlorid*. Metallisches Indium bleibt unangegriffen in einem trockenen Salzsäurestrom bei gewöhnlicher Temperatur. In der Wärme bildet sich Indiumdichlorid, welches, mit Chlor gelinde erwärmt, in das schon von Winkler [5]) beschriebene Indiumtrichlorid übergeht. Die *Dampfdichte* desselben haben Sie zu 8,15 bei 606°, 7,39 bei 850°, 6,71 bei 1048°, 6,23

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 35, 418. — [2]) Compt. rend. 107, 1000. — [3]) JB f. 1865, 2. — [4]) Compt. rend. 107, 500. — [5]) JB. f. 1868, 266.

zwischen 1100 und 1200° bestimmt. Der für $InCl_3$ berechnete Werth ist 7,548, der zwischen 606 und 850° erreicht wird. Oberhalb 850° beginnt die Dissociation. *Indiumdichlorid*, $InCl_2$, erhält man beim Erhitzen des Metalls in einem trockenen Chlorwasserstoffstrom; es ist eine Flüssigkeit von bernsteingelber Farbe, welche zu einer weifsen, krystallinischen Masse erstarrt. Mit Wasser zersetzt es sich in Trichlorid, welches sich löst und in Indium, welches sich in grauen, schwammigen Massen abscheidet. Die Dampfdichte wurde gefunden: 7,67 bei 958°, 6,54 bei 1167°; 6,43 zwischen 1300 und 1400°. Die für $InCl_2$ berechnete Dichte ist 6,362. Das Indiumdichlorid, das nicht in wässeriger Lösung existiren kann, ist im Dampfzustande sehr beständig. Unter 1000° ist die Dichte erheblich höher als die berechnete. *Indiummonochlorid*, InCl, bildet sich beim gelinden Erhitzen von überschüssigem Indium in einem schwachen Salzsäurestrom; es bildet ein dunkelrothes Liquidum. Zur Bereitung dieser Verbindung erhitzt man eine gewogene Menge von Indiumdichlorid mit etwas überschüssigem Indium im zugeschmolzenen Schenkelrohr. Die Reaction tritt sofort ein, die blutrothe Flüssigkeit erstarrt in rothen hämatitähnlichen Massen. Der Ueberschufs des Indiums findet sich als kleines Kügelchen in der Röhre, nachdem das Chlorid im Kohlensäurestrom verjagt worden war. Es zersetzt sich mit Wasser nach der Gleichung: $3\,InCl = InCl_3 + 2\,In$. Die Dampfdichte fanden Sie 5,53 zwischen 1300 und 1400°; 5,29 bei 1100 bis 1150°; 5,37 bei 1200 bis 1300°. Für InCl berechnet sich die Dichte gleich 5,140.

R. Engel[1]) hat in Vervollständigung Seiner[2]) Untersuchungen über die Einwirkung der Salzsäure auf Chloride, auch die bis jetzt nur unvollständig bekannte Verbindung der Chlorwasserstoffsäure mit den Chloriden des Antimons und Wismuth näher untersucht. *Chlorwasserstoff-Antimontrichlorid*, $2\,SbCl_3 . HCl . 2H_2O$, erhält man, indem man einen Strom von trockener Salzsäure in eine bei 0° gesättigte Antimontrichloridlösung bis zur Sättigung

[1]) Compt. rend. **106**, 1797; Bull. soc. chim. [2] **50**, 146. — [2]) JB. f. 1886, 152, 439, 446; f. 1887, 477, 533; dieser JB., S. 589, 618, 629.

bei gewöhnlicher Temperatur einleitet und dann die Flüssigkeit auf 0° abkühlt. Die entstehenden schönen Krystalle werden rasch abgesaugt, um sie von der Mutterlauge zu befreien. Sie schmelzen bei 16°, und die erhaltene Flüssigkeit entwickelt schon durch die Wärme der Hand Salzsäuregas. *Chlorwasserstoff-Antimonpentachlorid*, $SbCl_5 . 5 HCl . 10 H_2O$. Man setzt zu Antimonpentachlorid tropfenweise die zur Bildung des Hydrats $SbCl_5 . 4 H_2O$ nöthige Menge Wasser hinzu, läfst, sobald die Krystalle des Hydrats sich zu bilden anfangen, einen Strom von Salzsäuregas hindurchtreten, und fährt dann mit dem Wasserzusatz fort, bis die Krystalle sich wieder gelöst haben. Die so mit Salzsäuregas gesättigte Lösung giebt beim Abkühlen auf 0° eine Masse schöner, leicht von der Mutterlauge zu befreiender Krystalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind. *Chlorwasserstoff-Wismuthchlorid*, $2 BiCl_3 . HCl . 3 H_2O$. Eine bei 20° mit Wismuthchlorid und Salzsäure gesättigte und auf 0° abgekühlte Lösung setzt schöne Krystalle ab, welche an der Luft beständig sind. Alle diese Chlorwasserstoffverbindungen enthalten somit, wie die übrigen, eine gewisse Menge Krystallwasser, die im Minimum für jedes Mol. HCl 2 Mol. H_2O beträgt.

B. S. Gott und M. Pattison Muir [1]) haben *Wismuthjodid*, BiJ_3, auf nassem Wege in folgender Weise erhalten. Eine concentrirte Lösung von Kaliumjodid wird zu Wismuthnitrat, das in der kleinst möglichen Menge verdünnter Salpetersäure gelöst ist, hinzugesetzt, und derart Wismuthjodid und freies Jod ausgefällt. Der Niederschlag wird hierauf in einer möglichst kleinen Menge concentrirter Jodwasserstoffsäure gelöst und mit Wasser versetzt, bis der gröfsere Theil, aber nicht alles Wismuth, als braunes Wismuthjodid gefällt ist. Der Niederschlag wird dann gesammelt, bei 100° getrocknet und hierauf noch ein- oder zweimal mit absolutem Alkohol gewaschen. Die Eigenschaften dieses Präparates stimmen mit dem auf trockenem Wege bereiteten vollständig überein. 200 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 20° circa 7 Thle. des Salzes. Das spec. Gewicht ist 5,64 bei 20°. *Wis-*

---

[1]) Chem. Soc. J. 53, 137.

muthfluorid, BiF_3, wird erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem Wismuthhydroxyd in heifser, wässeriger Flufssäure, sowie Verdampfen der Lösung in einer Platinschale bis zur Trockene bei 100° und Glühen des Rückstandes. Setzt man so viel Wismuthhydroxyd hinzu, bis nichts mehr sich löst, so wird eine *Verbindung*, $BiOF . 2HF$, erhalten. Man erhält das Wismuthfluorid auch durch Fällen einer Lösung von Wismuthnitrat mit concentrirtem Kaliumfluorid, bis alles Wismuth ausgefällt ist. Der Rückstand wird wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Wismuthfluorid ist ein schwerer, krystallinischer Körper vom spec. Gewicht 5,32 bei 20°, unlöslich in Wasser und Alkohol. Es ist das beständigste von allen Haloïdsalzen des Wismuths. *Wismuthoxyfluorid*, BiOF, erhält man durch Auflösen von frisch gefälltem Wismuthhydroxyd in heisser Fluorwasserstoffsäure, bis die saure Reaction völlig verschwunden ist; man wäscht das Product mit heifsem Wasser, trocknet bei 100° und glüht schliefslich schwach. Es ist ein weifses, schweres, krystallinisches Pulver vom spec. Gewicht 7,5 bei 20°.

A. Ditte[1]) hat in Fortsetzung Seiner[2]) Studien über *Vanadinsäure* auch das Verhalten derselben gegen *alkalische Fluoride* näher untersucht. Wird *Fluornatrium* mit überschüssiger *Vanadinsäure* im geschlossenen Tiegel erhitzt, so hinterbleibt nach dem Erkalten eine rothe Krystallmasse, welche langsam angegriffen wird, wenn man sie mit warmem Wasser behandelt. Die erhaltene orangerothe Lösung setzt beim Verdampfen orangerothe Krystalle, $3V_2O_5 . 4NaF . 18H_2O$, ab, die Mutterlauge giebt nach weiterer Concentration citrongelbe Krystalle, $V_2O_5 . 4NaF$. Ist das Natriumfluorid im Ueberschufs, so ist die erkaltete Masse hellgelb und wegen der geringen Löslichkeit des Natriumfluorids greift kaltes Wasser dieselbe nur langsam an; in der Wärme geht die Lösung leichter von statten: man erhält eine fast farblose Lösung, welche beim Erkalten orangegelb wird. Beim Verdampfen der letzteren im Vacuum erhält man zuerst die schon

[1]) Compt. rend. 106, 270. — [2]) JB. f. 1883, 417; f. 1885, 557; f. 1886, 457; f. 1887, 559.

erwähnten orangerothen Krystalle, hierauf kleine, weifse, schwach gelbliche Krystalle der *Verbindung* $V_2O_5 . 8 NaF . 3 H_2O$. Eine kochende, mit Fluornatrium gesättigte und mit einem Ueberschufs von löslicher Vanadinsäure behandelte Lösung giebt beim Eindampfen schöne, rothe, durchsichtige, mit zahlreichen glänzenden Flächen versehene Krystalle, $2 V_2O_5 . 2 NaF . 10 H_2O$. Die Mutterlauge ist gelb, sie liefert beim Concentriren zunächst noch von diesen Krystallen, hierauf eine Mischung derselben mit anderen durchsichtigen und ebenso glänzenden, aber citrongelb gefärbten Krystallen, $V_2O_5 . 6 NaF . 5 H_2O$. Die *Verbindungen der Vanadinsäure mit Fluornatrium* sind somit ganz analog mit denen des Fluorkaliums. Das *Fluorammonium* zersetzt sich beim Erhitzen, man kann daher die *Vanadinsäure* nur auf eine wässerige Lösung desselben einwirken lassen. Eine concentrirte und heifse Lösung des Fluorammoniums löst augenblicklich grofse Mengen löslicher Vanadinsäure. Hört man mit dem Zusatz dieser Säure auf, so lange das Fluorid noch im Ueberschufs ist, so erhält man beim Erkalten einen reichlichen Niederschlag von kleinen, hellgelben Krystallen, $V_2O_5 . 4 NH_4F . 4 H_2O$. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, das sie grünlichgelb färben; beim gelinden Erwärmen verlieren sie Wasser neben Fluorwasserstoff und hinterlassen eine dunkelgrüne Masse von der Zusammensetzung $V_2O_5 . 2 NH_4F$. Wird die Mutterlauge von diesen Krystallen mit überschüssiger, löslicher Vanadinsäure behandelt, so erhält man nach dem Filtriren eine hellgelbe Lösung, die schöne, feine, gelblichweifse, perlmutterglänzende Nadeln absetzt. Dieselben sind häufig zu Büscheln gruppirt und lösen sich leicht in kaltem Wasser, demselben eine hellgelbe Farbe verleihend. Behandelt man eine concentrirte und kalte Lösung von Fluorammonium mit überschüssiger Vanadinsäure, so erhält man eine rothe Lösung, die sich jedoch beim Kochen unter Abscheidung von Vanadinsäure zersetzt. Die wieder erkaltete Lösung giebt zuerst weniger ausgebildete gelbe Krystalle der Formel $V_2O_5 . 8 NH_4F . 4 H_2O$, hernach schöne, glänzende und durchsichtige Krystalle der *Verbindung* $V_2O_5 . 4 NH_4F . 4 H_2O$. Die Vanadinsäure greift daher die Metallfluoride in gleicher Weise an. Dadurch erklärt sich auch, warum die vanadinhaltigen

luorapatite nach der gewöhnlichen Methode, Erhitzen geeigneter Mengen Vanadinsäure mit Chlorkalium und einem Metallfluorid dargestellt, immer in geringer Ausbeute erhalten werden. Die Vanadinsäure setzt sich eben mit den Fluoriden um unter Bildung von löslichen Verbindungen, deren Untersuchung oben mitgetheilt ist. Es stellt sich daher, je nach den Mengenverhältnissen und der Temperatur, ein besonderer Gleichgewichtszustand zwischen den zwei Wirkungen her, von denen die eine Apatit, die andere die oben beschriebenen Fluorverbindungen giebt. Diese letztere ist niemals Null; sie läfst eine gewisse Menge von Vanadinsäure verschwinden, und so erklärt es sich, warum die Ausbeute an Apatit erheblich vermindert wird.

Derselbe[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über *Vanadium und seine Verbindungen* an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt.

Auch E. Peterson[3]) hat eine Reihe von *Fluorverbindungen des Vanadiums* und verwandter Elemente dargestellt und darüber vorläufig die folgende Zusammenstellung veröffentlicht.

I. Von dem Sesquioxyd abgeleitet.

1. $V_2F_6 . 6 H_2O$; grofse, leicht lösliche, dunkelgrüne Rhomboëder.
2. $V_2F_6 . 4 KF . 2 H_2O$; hellgrünes, schwer lösliches Krystallpulver.
3. $V_2F_6 . 6 NH_4F$; kleine, grasgrüne, reguläre Octaëder.
4. $Cr_2F_6 . 6 NH_4F$[4]); etwas dunklere, grüne, reguläre Octaëder.
5. $Ti_2F_6 . 6 NH_4F$[5]); kleine, rothviolette, reguläre Octaëder.
6. $Al_2F_6 . 6 NH_4F$; schwer lösliches, blendendweifses Krystallpulver.
7. $V_2F_6 . 4 NH_4F . 2 H_2O$; smaragdgrüne, ziemlich grofse Krystalle von octaëdrischem Habitus, aber polarisirend.
8. $V_2F_6 . 2 NH_4F . 4 H_2O$; dunklere, grüne, aus Lamellen gebildete Aggregate.
9. $V_2F_6 . 5 NaF . H_2O$; hellgrünes, schwer lösliches Krystallpulver.
10. $V_2F_6 . 2 CoF_2 . 14 H_2O$; kleine, dunkelgrüne, monokline Prismen.
11. $Cr_2F_6 . 2 CoF_2 . 14 H_2O$; rein dunkelgrüne, monokline Prismen.
12. $V_2F_6 . 2 NiF_2 . 14 H_2O$; grasgrüne, monokline Prismen.
13. $Cr_2F_6 . 2 NiF_2 . 14 H_2O$; smaragdgrüne, monokline Prismen.

0. bis 13. sind isomorph. Aufserdem wurde von Ihm das *Hydrat* nd das in Essigsäure unlösliche *Phosphat* des *Vanadiumsesquioxyds* dargestellt.

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 13, 190 bis 271. — [2]) Siehe oben. — [3]) Ber. 888, 3257. — [4]) Wagner, JB. f. 1886, 330. — [5]) Piccini, JB. f. 1883, 407.

II. Dem Vanandindioxyd entsprechend:

14. $VOF_2 . 3 NH_4F$; kleine, blaue, fast reguläre Octaëder, aber polarisirend.
15. $VOF_2 . 2 NH_4F . H_2O$[1]; gröfsere, dunkelblaue Prismen.
16. $4 VOF_2 . 7 NH_4F . 5 H_2O$; noch dunklere, lamellenartige Aggregate.
17. $4 VF_4 . 2 NH_4F . xH_2O$; kleine, blaugrüne Prismen, nur in starker Fluorwasserstoffsäure beständig.
18. $3 VOF_2 . 7 KF$; hellblaues, schwer lösliches Krystallpulver.
19. $VOF_2 . 2 KF$; ebenso.
20. $3 VOF_2 . 8 NaF . 2 H_2O$; ebenso.

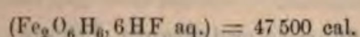
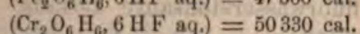
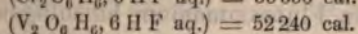
III. Von dem Pentoxyd abgeleitet:

21. $VOF_3 . 2 KF$; farbloses Krystallpulver.
22. $2 VOF_3 . 3 KF . HF$; weifse, glänzende Prismen.
23. $VF_5 . VOF_3 . 4 KF$; farblose Aggregate von sehr feinen Nadeln.
24. $VO_2F . 2 KF$; goldgelbe, glänzende, sechsseitige Prismen.
25. $2 VO_2F . 3 KF$; hellgelbe Prismen.
26. $5 VOF_3 . 9 NH_4F . 3 HF$; farblose, mattglänzende Prismen.
27. $VO_2F . 3 NH_4F$; gröfsere, strohgelbe Krystalle, wahrscheinlich eine rhombische Combination von ungefähr regulär octraëdrischem Habitus.
28. $4 VO_2F . 7 NH_4F . HF$; weifse, perlmutterglänzende Aggregate.
29. $2 Nb_2O_5 . 3 KF . 5 H_2O$; glänzend weifses, schwer lösliches Krystallpulver.
30. $Nb_2O_5 . KF . 3 H_2O$; farblose Prismen.

Die beiden letzten Verbindungen bilden nach ihrer Art ein Analogon zu den von Ditte[2]) beschriebenen Verbindungen des Vanadinpentoxyds mit Fluorkalium, wie die Verbindungen von VO_2F zu dem von Krüss und Nilson[3]) beschriebenen Salz $3 NbO_2F$. Die Verbindungen 3., 14. und 27., welche für ein oder zwei Fluoratome ein oder zwei Sauerstoffatome enthalten, sind nahezu isomorph. Die Verbindungen 14., 19. und 27. sind augenscheinlich mit den von Piccini und Giorgis[4]) dargestellten identisch. Er hat auch noch die thermochemische Beziehung der *Fluorwasserstoffsäure* zu den *Sesquioxyden des Eisens, Chroms* und *Vanadins* untersucht und für die *Neutralisationswärme* in verdünnter wässeriger Lösung gefunden:

---

[1]) Baker, JB. f. 1878, 299. — [2]) JB. f. 1887, 568. — [3]) JB. f. 1887, 577. — [4]) Dieser Bericht, S. 645.


$(Fe_2O_6H_6, 6HF\ aq.) = 47500$ cal.

$(Cr_2O_6H_6, 6HF\ aq.) = 50330$ cal.

$(V_2O_6H_6, 6HF\ aq.) = 52240$ cal.

Die Avidität der Fluorwasserstoffsäure dem Eisenoxydhydrat gegenüber, ist dreimal gröfser als die der Chlorwasserstoffsäure.

A. Piccini und G. Giorgis[1]) haben neue *Fluorsalze des Vanadins* dargestellt, welche dem Vanadinoxyd, VO_2, entsprechen. Das einzige, genauer bekannte Vanadinsalz dieser Art war das von Baker[2]) beschriebene *Ammoniumhypofluoroxyvanadat*, $2NH_4F.VOF_2.2H_2O$, welches man durch Auflösen von Vanadinsäureanhydrid in Flufssäure, Einleiten von Schwefelwasserstoff und Versetzen des blauen Filtrats mit Fluorammonium in blauen, monoklinen Krystallen erhält. Löst man metavanadinsaures Ammon in wässeriger Flufssäure, behandelt in der Wärme mit schwefliger Säure, neutralisirt mit Ammoniak und setzt noch Fluorammonium hinzu, so erhält man einen pulverig krystallinischen, bläulichen Niederschlag, der mit sehr wenig Wasser gewaschen, stark zwischen Papier geprefst und wieder gelöst wird. Aus dieser Lösung krystallisirt zuerst das Salz von Baker in monoklinen Prismen heraus, hierauf scheiden sich kleine, glänzende, blaue, monometrische Octaëder ab, die bisweilen durch Würfelflächen abgestumpft sind. Dieselben sind in Wasser leicht löslich und geben damit eine blaue Lösung, aus welcher Fluorammonium das ursprüngliche Salz wieder abscheidet. Die Zusammensetzung der Krystalle war $VOF_2.3NH_4F$; Sie nennen es *octaëdrisches Ammoniumhypofluoroxyvanadat*. Im Allgemeinen zeigt es das Verhalten der Verbindungen von der Formel VX_4; bei einem Versuch, durch Behandeln mit concentrirter Flufssäure den Sauerstoff desselben durch Fluor zu ersetzen, resultirte eine blaue Lösung, aus welcher das Baker'sche Salz herauskrystallisirte. Das octaëdrische Salz läfst sich auch erhalten, wenn man die mit Flufssäure angesäuerte und mit Fluorammonium versetzte Lösung des Ammoniumvanadats durch den negativen Pol einer Batterie reducirt; oder man kann auch nach der Methode von

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 4, 590; Gazz. chim. ital. 18, 186; Chem. Centr. 1888, 1058 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1878, 298.

Guyard[1]) die fluorwasserstoffsaure Lösung mittelst Alkohol reduciren und dann Fluorammonium hinzufügen. Ist das Fluorammonium nicht in zu grofsem Ueberschufs vorhanden, so erhält man aus der Lösung beim freiwilligen Verdunsten die blauen, gut ausgebildeten, octaëdrischen Krystalle des Ammoniumhypofluoroxyvanadats, dann folgen blau bis grün gefärbte Krystalle und schliefslich erhält man octaëdrische Krystalle von schöner chromgelber Farbe. Letztere haben die Zusammensetzung VO_2F $.3\,NH_4F$ und gehören der normalen Vanadinsäure an; sie sind durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf die wässerige Lösung des blauen Salzes entstanden. Direct kann man dieses letztere erhalten, wenn man Vanadinsäure in überschüssiger Flufssäure löst, sodann die noch heifse Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und erkalten läfst, wobei sich eine reichliche Menge des gelben Salzes ausscheidet. Bei überschüssigem Ammoniak erhält man einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von metavanadinsaurem Ammon. Das gelbe Salz verliert bei 100° nichts an Gewicht, bei höherer Temperatur färbt es sich braun und stöfst weifse Dämpfe aus. Wird der braunrothe Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet und gelinde erhitzt, so hinterbleibt Vanadinpentoxyd. Das Salz krystallisirt in anscheinend regulären Octaëdern mit Würfelflächen, wirkt jedoch auf das polarisirte Licht ein. In wässeriger Flufssäure löst es sich auf unter Bildung nadelförmiger Krystalle, deren Analysen jedoch zu keiner befriedigenden Formel führten. Das gelbe, octaëdrische, normale *Ammoniumfluoroxyvanadat* besitzt in seiner Krystallform grofse Aehnlichkeit mit dem blauen octaëdrischen Ammoniumhypofluoroxyvanadat. Nach Bucca krystallisiren beide Salze monometrisch, das letztere zeigt fast nur das Octaëder, letzteres auch Würfelflächen; beide bieten optische Anomalie wie der Alaun, indem sie zwischen den gekreuzten Nicols hell bleiben. Beide Salze können auch zusammen krystallisiren; in beiden Salzen findet sich ferner dieselbe Anzahl von Atomen und sie bieten den zweiten Fall von *Isomorphismus* zwischen Verbindungen verschiedener Reihen desselben Elementes. Der erste derartige Fall zwischen

[1]) JB. f. 1876, 273.

Hypofluoroxymolybdat und Fluoroxymolybdat wurde von Mauro[1]) beobachtet. Vergleicht man das octaëdrische *Ammoniumfluoroxyvanadat* mit dem *Fluoroxyniobat* ($NbOF_3 . 3NH_4F$) und *Fluoroxytantalat* ($TaOF_3 . 3NH_4F$), so findet man zwar eine Analogie in der Zahl der Fluorammonium-Moleküle, aber einen Unterschied in der Zusammensetzung der Fluorsäuren selbst, welche zwar der Grenzform RX_5 entsprechen, aber eine verschiedene Anzahl von Atomen enthalten. Diese Verschiedenheit in der Zusammensetzung kann auf die zunehmende Leichtigkeit, mit welcher das Fluor mit den höheren Homologen des Vanadins in Verbindung zu treten vermag, zurückgeführt werden. Das octaëdrische Ammoniumfluoroxyvanadat und -hypofluoroxyvanadat können, da sie eine andere Anzahl von Atomen enthalten, weniger mit der isomorphen Gruppe $NbOF_3 . 3NH_4F$; $TaOF_3 . 3NH_4F$; $ZrFl_4 . 3NH_4F$; $TiO_2F_2 . 3NH_4F$, als vielmehr mit einigen Doppelfluoriden der Form $RF_3 . 3NH_4F$, z. B. $FeF_3 . 3NH_4F$ und $CrF_3 . 3NH_4F$ in Zusammenhang gebracht werden, die ebenfalls regulär krystallisiren und eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten, und deren Identität in der Krystallform jedenfalls keine zufällige ist. Bei einem Versuch, ein Ammoniumhypofluoroxyvanadat, das nur 1 Mol. Fluorammonium enthält, durch Reduction einer flufssauren Lösung des Ammoniummetavanadats mittelst des galvanischen Stromes darzustellen, erhielten Sie krystallinische Krusten, deren Analyse noch nicht befriedigte. Wird die mit schwefliger Säure reducirte Lösung des *Ammoniummetavanadats* mit *Fluorkalium* behandelt, so erhält man beim Eindampfen himmelblaue Krystallkrusten von der Zusammensetzung $VOF_2 . 2KF$. Löst man Vanadinsäureanhydrid in Flufssäure, setzt die der obigen Formel entsprechende Menge von Fluorkalium hinzu und reducirt durch den Strom, so erhält man eine grünlichblaue Flüssigkeit, die beim Eindampfen Krystalle giebt, deren Analyse noch aussteht.

J. M. Crafts[2]) empfahl zur *Reinigung des Quecksilbers*, dasselbe in eine 5 cm weite, 1,5 m lange Glasröhre, welche in eine schwach geneigte hölzerne Rinne gelegt ist, zu bringen und nun längere Zeit Luft hindurchzusaugen. Wenn das Quecksilber nicht

[1]) JB. f. 1882, 323. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 49, 856.

mit Silber verunreinigt ist, so wird es auf diese Weise vollständig von allen fremden Metallen befreit und es ist nicht nöthig, dasselbe durch Destillation zu reinigen. — Er besprach ferner noch die Möglichkeit der directen *Oxydirbarkeit* des *Quecksilbers* durch die Luft[1]; Er glaubt, dass dieselbe bei gut gereinigtem Quecksilber kaum merkbar sein werde. — Schliefslich machte Er noch darauf aufmerksam, dafs *Platin* bei längerer Berührung mit Quecksilber, besonders beim Kochen, angegriffen und in ein schwarzes Pulver verwandelt, während nur eine ganz geringe Quantität von dem Quecksilber aufgenommen wird. — Auf eine Bemerkung von Maumené[2], dafs dieses Verfahren der Quecksilberreinigung schon von Berzelius erwähnt, und von Ihm sehr häufig angewandt worden sei, erwidert Crafts[3].

W. Bruns und O. von der Pfordten[4] machten einige Angaben über *Quecksilberoxydul*. Dafselbe wurde ohne Gegenwart von Wasser durch Zersetzung von essigsaurem Quecksilberoxydul mit alkoholischem Kali bei Lichtabschluss dargestellt. Im feuchten, frisch gefällten Zustande konnte durch Amalgamirung eines Goldplättchens etwas metallisches Quecksilber nachgewiesen werden. Die mit Salzsäure erzeugte Menge von Chlorid war jedoch minimal, auch in Essigsäure war das Product scheinbar vollkommen löslich. Aber beim Trocknen und Aufbewahren nahm der Oxydgehalt beträchtlich zu; diese Zunahme an Oxyd beruht jedoch nicht nur in einer Zersetzung des Oxyduls, entsprechend der Gleichung $Hg_2O = HgO + Hg$, sondern auch zum Theil in einer directen Oxydation unter Sauerstoffaufnahme. Bei tagelangem Erhitzen auf 100° zerfällt das trockene Präparat völlig in Oxyd und Metall, jedoch entsteht durch Oxydation relativ viel mehr von ersterem.

C. Barfoed[5] hat über das Verhalten der *Quecksilberoxydulsalze gegen Natron und Ammoniak* ausführliche Untersuchungen angestellt. Von Guibourt (1816) wurde der durch Kali in

---

[1] Vgl. Berthelot, JB. f. 1880, 356; dagegen Macaluss, JB. f. 1883, 419. — [2] Bull. soc. chim. [2] 49, 898. — [3] Daselbst 50, 43. — [4] Ber. 1888, 2010. — [5] J. pr. Chem. [2] 38, 441 bis 472.

ecksilberoxydulsalzen entstehende Niederschlag als ein Ge-
ich von Quecksilberoxyd mit Quecksilber angesehen; Gay-
ssac[1]) kam zu demselben Resultat, auch Thénard pflichtete
seinem Traité de chimie dieser Anschauungsweise bei, während
rzelius sie in seinem Lehrbuch gar nicht erwähnte. Als Re-
tat der eingehenden Untersuchungen von Barfoed ergiebt
ı nun Folgendes: 1. Der Natronniederschlag aus Queck-
eroxydulsalzen ist nicht ein Gemisch von Quecksilber und
ecksilberoxyd allein, sondern er besteht ursprünglich aus Queck-
eroxydul, Quecksilber und Quecksilberoxyd. Das Mischungs-
hältnifs ist ein sehr verschiedenes, bis gegen 81 Proc. Queck-
eroxydul aufweisendes. 2. Wird der Niederschlag der atmo-
ärischen Luft ausgesetzt, so wird er sowohl im Licht als im
ıklen oxydirt, indem das Quecksilberoxydul in Quecksilber-
d übergeht. Bei abgesperrter Luft behält er seine dunkle
be, indem das nicht zur Verdunstung gelangende Quecksilber die
le Farbe des Oxyds deckt; bei ungehindertem Luftzutritt wird
dagegen gelb, indem das freie Quecksilber verdunstet. Sowohl
Oxydation als die Verdunstung schreitet bei gewöhnlicher
nperatur sehr langsam vorwärts. In einer abgesperrten Luft-
ıge vermag der feuchte Niederschlag beinahe allen Sauerstoff
absorbiren. 3. Bei 100° gehen die erwähnten Aenderungen
neller vorwärts und deshalb wird an freier Luft der Nieder-
lag bald gelb. Die Menge des entstandenen Oxyds ist jedoch
iner, da ein Theil des Quecksilberoxyduls zerlegt, ein anderer
il oxydirt wird. 4. Das im Niederschlag vorhandene freie
ecksilber kann quantitativ mittelst Goldchlorid bestimmt
den. 5. Flüssiges *Quecksilber* kann eine so bedeutende Menge
Quecksilberoxyd aufnehmen, dafs eine salbenähnliche Mi-
ung entsteht; es vermag gleichfalls andere specifisch schwere
alloxyde aufzunehmen. Dafs gewöhnliches Quecksilber an
Luft matt wird, braucht nicht der Einwirkung des Sauer-
fs auf gelöste fremde Metalle zugeschrieben zu werden. 6. In
ı fein vertheilten Zustande, worin das Quecksilber in diesen

[1]) Ann. chim. phys. [2] 1, 422.

Niederschlägen enthalten ist, erleidet es keine Oxydation an der Luft. 7. Bei gewöhnlicher Temperatur vermag eine abgesperrte Luftmenge nur einen sehr geringen Theil derjenigen Menge von Quecksilberdämpfen aufzunehmen, welche nach anderen Bestimmungen der Sättigungscapacität derselben entsprechen sollte. 8. *Quecksilberdämpfe* werden leicht von *Goldchlorid* absorbirt und reduciren *Gold* aus demselben. Die Reaction ist so scharf, dafs die Flüchtigkeit des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur dadurch innerhalb weniger Minuten nachgewiesen werden kann. Auch *Silbernitrat* und *Platinchlorid* werden durch *Quecksilber*dämpfe reducirt.

C. Rammelsberg[1]) hat die aus *Quecksilberoxyd und Ammoniak* entstehende Verbindung und deren Salze, die *Mercuriammoniumsalze*, näher untersucht. Das aus gelbem, amorphem Quecksilberoxyd und Ammoniak resultirende blafsgelbe Product erwies sich, gemäfs den Angaben von Weyl[2]), nach $2HgO.NH_3$ zusammengesetzt. Es verliert aber im Gegensatz zu diesen Angaben weder an der Luft, noch beim Kochen mit Wasser Ammoniak, selbst durch starke Basen wird es kaum angegriffen; auch die Behauptung von Weyl, dafs beim Trocknen über Schwefelsäure Ammoniak entweiche, konnte Er nicht bestätigen. Beim Trocknen über dieser Säure, oder über Phosphorpentoxyd, Aetzkalk etc., fand allerdings ein Gewichtsverlust von 4,1 Proc. statt; derselbe wird aber nicht durch Austreten von Ammoniak, sondern von Wasser veranlafst, indem die Verbindung $Hg_2O_2NH_3$ in Hg_2ONH übergeht. Wird die Substanz erwärmt, so entweicht Ammoniak; man bemerkt dies schon bei 100°; bei 120° war $1/3$ des Ammoniaks fortgegangen. Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich, dafs die Verbindung des Quecksilberoxyds mit Ammoniak das *Hydrat eines Mercuriammoniumhydroxyds*, $NHg_2OH.H_2O$, ist. Der blafsgelbe Körper, in welchen sich das Quecksilberoxyd umwandelt, wenn es kalt oder heifs mit wässerigem Ammoniak behandelt wird[3]), ist nach Millon[4]) die Verbindung $2HgO.NH_3.H_2O$; nach

[1]) J. pr. Chem. [2] **38**, 558 bis 569; Berl. Akad. Ber. 1888, 331. — [2]) JB. f. 1864, 283; f. 1867, 306. — [3]) Vgl. Kane, Ann. Chem. **18**, 135, 288. — [4]) Ann. chim. phys. [3] **18**, 397.

sheim[1]) enthält er nur halb so viel Wasser. Nach Seinen hen mit einem zwischen Papier trocken geprefsten Prä- ergab sich ein Wassergehalt, der zwischen den beiden an- nen liegt. Nach dem Trocknen hat die Millon'sche Basis iche Zusammensetzung wie die auf trockenem Wege ent- ne Verbindung. Aber während diese beim Trocknen Wasser t, bleibt jene bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, s das Wasser in jener fester gebunden erscheint. Beide r liefern jedoch mit Säuren dieselben Salze. Verdünnte rasserstoffsäure verwandelt die beiden Hydroxyde in ein ches, blafsgelbes Chlorid, *Mercuriammoniumchlorid*, NHg_2Cl aus welchem bei 200° das Wasser vollständig entweicht. rammoniumchlorid vereinigt sich mit Chlorammonium in erhältnissen zu dem *weifsen Präcipitat*; durch Wasser werden rbindungen leicht zersetzt, indem Salmiak sich löst und Mer- imoniumchlorid zurückbleibt. Schon im Jahre 1836 zeigte [2]) und bestätigte Ullgren[3]), dafs der Niederschlag, welchen silberchlorid in überschüssigem Ammoniak bildet, keinen toff enthält. Die Substanz schmilzt beim Erhitzen nicht hielt daher den Namen unschmelzbarer weifser Präcipitat, öhler[4]) einen schmelzbaren Präcipitat als officinelles Prä- vorgefunden hatte. Dieses letztere, oder vielmehr ein Ge- der beiden, ist das ursprüngliche Präparat der Pharma- , gewöhnlich durch Fällung einer Lösung von Quecksilber- l-Chlorammonium mit kohlensauren Alkalien dargestellt. Krug[5]) werden auf diesem Wege stets Gemenge beider itate erhalten, die im Gehalt an Quecksilber von 67 Proc. 5 Proc. variiren[6]). Bezüglich der Bildungsweise des schmelz- Präcipitats macht Er noch folgende Angaben. Unschmelz- Präcipitat verwandelt sich durch Kochen mit Salmiaklösung melzbaren; Ammoniak scheidet aus dem Filtrat noch eine e Menge ab. Amorphes Quecksilberoxyd verwandelt sich

JB. f. 1879, 301. — [2]) Vgl. Kane, Ann. Chem. 18, 135. — [3]) Ann. 26, 203. — [4]) Ann. Chem. 26, 203, Anm. — [5]) Arch. Pharm. [2] — [6]) Vgl. Thümmel, JB. f. 1887, 579.

beim Kochen mit Salmiaklösung in schmelzbaren Präcipitat. In einer gröfseren Menge Salmiak löst es sich schliefslich vollständig auf, Ammoniak fällt die Lösung. Millon's Basis verhält sich wie Quecksilberoxyd. Die *Constitution* des unschmelzbaren Präcipitats ist nach Ihm $NHg_2Cl . NH_4Cl$, des schmelzbaren Präcipitats $NHg_2Cl . 3NH_4Cl$. *Mercuriammoniumsulfat*, $(NHg_2)_2SO_4 . 2H_2O$. Millon's Basis verwandelt sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in ein unlösliches, schwach gelbes Sulfat, das am Licht grau wird. Es ist wahrscheinlich identisch mit einem der von Millon durch Einwirkung von Ammoniak auf Mercurisulfat erhaltenen Verbindungen. *Mercuriammoniumnitrat*, NHg_2NO_3, bildet sich beim Erhitzen der Basis mit verdünnter Salpetersäure als gelbes, unlösliches Salz, identisch mit einem durch Behandeln von Quecksilberoxyd mit Ammoniumnitrat entstehenden Körper. *Mercuriammoniumcarbonat*, $(NHg_2)_2CO_3 . 2H_2O$, entsteht beim Kochen der Basis mit einer Lösung von kohlensaurem Natron als weifse, schwach gelbliche Verbindung, welche schon früher von Hirzel[1]) aus Quecksilberoxyd und kohlensaurem Ammoniak erhalten wurde. *Mercuriammoniumphosphat*. Beim Kochen der Basis mit überschüssiger Phosphorsäure entsteht ein gelbliches, am Licht grau werdendes, basisches Phosphat, $(NHg_2)_3PO_4 . 2NHg_2OH . 10H_2O$. *Mercuriammoniumbromat*, $2(NHg_2BrO_3) . 3H_2O$, ist das schon früher von Ihm[2]) beschriebene, durch Behandeln von bromsaurem Quecksilber mit Ammoniak entstandene Salz. *Mercuriammoniumjodat*, $NHg_2JO_3 . 2NH_4JO_3$, bildet sich analog durch Behandeln von Quecksilberjodat mit Ammoniakflüssigkeit. *Mercuriammoniumperjodat*, $2NHg_2JO_4 . NHg_2OH . NH_4OH . 3H_2O$, entsteht beim Digeriren des rothen Fünftelperjodats mit Ammoniak als hellgelbes Product.

W. Sievers[3]) hat im Anschlufs an die Versuche von Stromann[4]) durch Einwirkung der betreffenden *Halogene* auf *Mercuri-* beziehungsweise *Mercuronitrat* die Verbindungen *Quecksilberbromid*, *Quecksilberchlorür* und *-chlorid*, sowie *Quecksilberjodid*

---

[1]) JB. f. 1852, 420. — [2]) Ann. Phys. [1] 55, 82. — [3]) Ber. 1888, 647. — [4]) JB. f. 1887, 580.

gleichfalls im krystallisirten Zustand darstellt. *Quecksilberbromid.* Eine schwach salpetersaure Mercurinitratlösung vom spec. Gewicht 1,197, wurde mit Brom im Ueberschufs versetzt und geschüttelt, worauf nach kurzer Zeit die Ausscheidung gelber, blätteriger Krystalle erfolgte. Bei Anwendung einer concentrirten Quecksilberlösung schied sich nichts aus. Die Krystalle lösten sich in einer mit der obigen gleich starken Lösung von Quecksilbernitrat beim Erhitzen auf und schieden sich beim Erkalten in Form weifser, tetragonaler Blättchen aus, welche aus reinem Quecksilberbromid bestanden. Die Einwirkung des Broms auf Mercurinitrat erfolgt nach der Gleichung $Hg(NO_3)_2 + 2Br_2 + 2H_2O = HgBr_2 + 2BrOH + 2HNO_3$. Das Quecksilberbromid krystallisirt aus Mercurinitratlösung in Blättchen, aus Alkohol und Wasser dagegen in Nadeln. Ammoniak färbt es gelb unter Bildung von Mercuriammoniumbromid, Kali- und Natronlauge pomeranzengelb unter Bildung von Quecksilberoxyd. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt unzersetzt in kleinen Blättchen. — *Quecksilberchlorid* wird analog beim Einleiten von Chlor bis zur Sättigung in Mercurinitratlösung vom spec. Gewicht 1,197 erhalten und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Das Quecksilberchlorid krystallisirt aus allen Lösungsmitteln in Nadeln, es ist das einzige Quecksilberhaloïdsalz, welches nicht in Blättchen krystallisirt. — *Quecksilberchlorür* wird beim Einleiten von Chlor in Mercuronitratlösung als amorpher Niederschlag erhalten, dem Krystalle von Quecksilberchlorid beigemengt sind. Nach dem Auswaschen aus heifsem Wasser wird der amorphe Niederschlag in Mercuronitratlösung durch andauerndes Kochen gelöst, worauf es beim Erkalten in kleinen Blättchen krystallisirt, welche eine etwas gelblichweifse Färbung zeigen. — *Quecksilberjodid* bildet sich in entsprechender Weise bei der Einwirkung von Jod auf Mercurinitratlösung. Die aus Mercurinitrat umkrystallisirte Verbindung ist reines Jodid, und nicht wie Preuss[1]) meinte, eine Doppelverbindung mit Mercurinitrat. Das krystallisirte rothe Quecksilberjodid geht beim Erhitzen plötzlich in die *gelbe Modification*

[1]) Ann. Chem. **29**, 327.

über. Im zerstreuten Tageslicht erleidet es kaum eine Veränderung.

Th. Poleck u. C. Goercki[1]) haben neue *Sulfochloride des Quecksilbers* dargestellt und zugleich die Existenz des von Rose erhaltenen *Sulfochlorids*, $2 HgS . HgCl_2$, bestätigt. Wirken gleiche Moleküle Quecksilberchlorid und -sulfid auf einander, so bleibt die Hälfte des ersteren unverbunden in der Lösung, so dafs also die Verbindung $2 HgS . HgCl_2$ für das Quecksilbersulfid die untere Grenze darstellt, während bei dem Verhältnifs von $3 HgS$, $4 HgS$ und $5 HgS$ und darüber auf $1 HgCl_2$ letzteres vollständig aus der Lösung verschwindet. Da hier in allen Fällen in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure unlösliche Verbindungen entstehen, so war nicht zu entscheiden, ob im Sulfochlorid nicht Gemenge von $2 HgS . HgCl_2$ mit Quecksilbersulfid vorliegen. Die auf diese Weise erhaltenen Niederschläge waren im ersten Falle schwarzbraun, im zweiten und dritten von der Farbe des Quecksilbersulfids; durch Behandeln mit concentrirter Kochsalzlösung wurde nicht die geringste Einwirkung beobachtet. Erhitzten Sie dagegen das gelbe Sulfochlorid, $2 HgS . HgCl_2$, mit Chlornatrium eine halbe Stunde lang auf 190° im zugeschmolzenen Rohr, so nahm es eine tiefschwarze Farbe durch Bildung von reinem Quecksilbersulfid an, und im Filtrat war Quecksilberchlorid nachzuweisen. In derselben Weise verhielten sich alle übrigen Sulfochloride. Entscheidend für die Frage, ob diese Sulfochloride einheitliche Verbindungen oder nur Gemenge der Verbindung $2 HgS . HgCl_2$ mit Schwefelquecksilber sind, ist ihr Verhalten gegen Jodkalium. Werden dieselben mit Jodkaliumlösung auf 130° erhitzt, so ent-entsteht bei sämmtlichen Sulfochloriden feurigrothes Quecksilbersulfid, während absichtlich zugesetztes schwarzes Quecksilbersulfid seine Farbe nicht ändert. Sämmtliche Sulfochloride werden durch Kaliumhydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher jedoch bei 100° zersetzt. Sie nehmen eine tiefschwarze Farbe an, und das ganze Chlor der Verbindung findet sich in der Lö-

---

[1]) Ber. 1888, 2412. — [2]) Pogg. Ann. 13, 59; vgl. auch R. Schneider, JB. f. 1855, 416.

ng. Ob hier Gemenge von Oxyd und Sulfid, oder entsprechende *xysulfide* vorliegen, ist noch fraglich, obgleich die tiefschwarze ırbe der Producte mehr zu Gunsten letzterer Ansicht spricht. ndere Wege zur Darstellung der Sulfochloride, wie Einwirkung n freiem Chlor auf gefälltes Quecksilbersulfid, oder Vermischen r Lösungen von Quecksilberchlorid mit Natriumthiocarbonat ler Natriumthiosulfat führten nur zur Bildung des Sulfochlorids $HgS . HgCl_2$.

H. Hussenot[1]) empfahl zur *Reduction des Silbers*, in ne ammoniakalische Lösung eines Seiner Salze ein Kupferech einzutauchen, auf dem sich nach wenigen Minuten das lber vollkommen niederschlägt. Ist das Silbersalz nicht in asser oder Ammoniak löslich, so führt man es vorher durch hitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Silbersulfat über, s sich in Ammoniak lösen läfst.

C. Friedheim[2]) hat im Anschlufs an Seine[3]) frühere Notiz ıd in Erwiderung auf die Mittheilung von v. d. Pfordten[4]) ıber die *niedrigste Verbindungsstufe des Silbers*" Seine früheren ersuche über die Einwirkung von *Kaliumpermanganat* auf etallisches *Silber* nochmals unter Einhaltung aller Vorsichtsafsregeln, insbesondere unter Vermeidung der v. d. Pfordten ıgeführten Umstände, wiederholt, und ist zu dem Ergebnifs gengt, dafs auch bei Anwendung von Kohlensäure und Ausschlufs r Luft das Silber von Permanganat gelöst wird. Auch die n v. d. Pfordten hervorgehobene Unfähigkeit des sogenannten *ilberoxyduls*, sich zu amalgamiren, ist nach Ihm kein Grund, in m Präparat von v. d. Pfordten nicht ein mit mehr oder eniger Silberoxyd oder organischer Substanz verunreinigtes, fein rtheiltes Silber zu sehen, indem auch in anderen Fällen, z. B. ıs einem innigen Gemenge von Silber und Magnesia, das Silber ırch Quecksilber nicht vollständig ausgezogen werden kann.

Auch O. v. d. Pfordten[5]) ist von Seiner früheren Ansicht in n von Ihm[6]) dargestellten schwarzen Silberniederschlägen

---

[1]) Monit. scientif. [4] 2, 620. — [2]) Ber. 1888, 307. — [3]) JB. f. 1887,)1. — [4]) JB. f. 1887, 592. — [5]) Ber. 1888, 2288. — [6]) JB. f. 1887, 588, 592.

Silberoxydul zu vermuthen, zurückgekommen, da sich als wesentliche Bestandtheile nur Silber und Wasser ergaben. Er hält daher jetzt diese schwarzen Körper für ein *Silberhydrat*, vielleicht $Ag_4 <^{H}_{OH}$, und sucht diese Annahme besonders auch in Rücksicht auf die Entgegnung von Friedheim[1]) eingehender zn begründen.

L. Opificius[2]) erhielt beim Erhitzen von gepulvertem *Schwefelsilber* im Porcellanschiffchen im Wasserstoffstrome eine Menge feiner Härchen von metallischem *Silber*[3]). Wendet man dickere Stücke von Schwefelsilber an, so bilden sich, wenn auch langsamer, Fäden von 2 bis 3 mm Stärke. Auf diese Weise lassen sich auch gefälschte Silberstufen nachbilden, indem man das Schwefelsilber in die Vertiefungen geeigneter Steine bringt und das Ganze im Porcellantiegel im Wasserstoffstrome erhitzt. Die Silberfäden wachsen dann aus den Vertiefungen des Steines heraus und mit demselhen fest zusammen, noch besser, wenn man zuvor unter das Schwefelsilber eine dünne Lage Boraxpulver eingestreut hat.

Cl. Winkler[4]) sah sich durch die obige Mittheilung veranlafst, auf ältere Beobachtungen hinzuweisen, welche die Neigung des *Silbers*, sich bei der Reduction seines *Sulfids* haar- und drahtförmig abzuscheiden, darthun. Bischof[5]) erhielt beim Erhitzen von Schwefelsilber im Wasserstoffstrom baum-, draht- und moosförmige Gebilde. Gurlt[6]) sah beim Zubrennen eines silberreichen Rohsteines auf den Muldener Hütten haarförmiges Silber entstehen; ebenso Scheerer[7]) in der Spalte eines Freiberger Flammenofens. Besonders schön waren die Gebilde, welche Patera in Joachimsthal (1860) erhielt, als er gefälltes und getrocknetes Schwefelsilber unter Luftzutritt in der Muffel erhitzte[8]).

[1]) Dieser Bericht, S. 655. — [2]) Chemikerzeit. **12**, 649; Chem. Centr. 1888, 825 (Ausz.). — [3]) Vgl. die folgende Mittheilung. — [4]) Chemikerzeit. **12**, 721; Chem. Centr. 1888, 1055 (Aus.). — [5]) Pogg. Ann. **60**, 287. — [6]) Pyrog. künstl. Mineral., Freiberg 1857, 10. — [7]) v. Leonhardt, Hüttenerzeugnisse, Stuttgart 1858, 368. — [8]) Vgl. auch Liversidge, JB. f. 1877, 299; Hutchings, JB. f. 1877, 300; Readwin, Margottet, JB. f. 1877, 301.

Strein[1]) hat den *Silber-* und *Kupfergehalt* einiger bosnischer *Tetraëdrite* ermittelt. Das Mineral von Toplica (am Flusse Lepenica) enthielt neben 40,73 Proc. Cu 0,26 Proc. Ag; zwei andere von Zlatarica 0,55 Proc. Cu und 0,07 Proc. Ag resp. 31,58 Proc. Cu und 0,37 Proc. Ag. Die vorletzte Analyse bezieht sich auf das rohe Erz, wo der Tetraëdrit nur eingesprengt auftrat. Aber auch das letzte Muster war nicht ganz frei von Muttergestein.

H. A. Miers[2]) hat in einer vollständigen Monographie der *Rothgültigerze* über 100 Exemplare *Pyrargyrit* und 60 Exemplare *Proustit* untersucht und gefunden, dafs die beiden Species nicht durch allmähliche Uebergänge mit einander verknüpft, sondern stets zu unterscheiden sind. Die Hauptmerkmale sind: *Pyrargyrit* hat die krystallographischen Elemente $a:c = 1:0{,}7892$; $R = 71^{0}\ 22'$; *Proustit* $a:c = 1:0{,}8038$; $R = 72^{0}\ 12'$. D ist für Pyrargyrit = 5,85, für Proustit = 5,57. Strich des Pyrargyrits purpurroth, des Proustits scharlachroth. Der meiste Pyrargyrit enthält Arsen, der Proustit nur mitunter Antimon. Die Härte ist für beide Species 2,5. Bezüglich der krystallographischen Details und der Zusammensetzung sei auf das Original oder den Auszug hingewiesen.

E. Cohen[3]) hat eine ausführliche Abhandlung über die Entstehung des *Seifengoldes* veröffentlicht, worin Er der chemischen Auffassung, dafs sich das Gold in den Seifen erst gebildet habe, entgegentritt, und alle gegen die mechanische detritale Bildung des Seifengoldes angeführten Gründe als nicht stichhaltig zurückweist.

Derselbe[4]) machte ferner Mittheilungen über *goldführende Conglomerate.* Das Conglomerat von *Witwatersrand* ist eigenthümlich dadurch, dafs hier das *Gold* sowohl in den Geröllen, als auch im Bindemittel auftritt. Die Fragmente überschreiten kaum Wallnufsgröfse, sind nur unvollkommen abgerundet und meist mit einer

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 414 (Ausz.); Arbeiten der südslav. Akad. der Wissensch. u. Künste, Agram 83, 136. — [2]) Min. Mag. 8, 37 bis 102; Chem. Centr. 1888, 1581 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1888, 947. — [4]) Daselbst, S. 948.

sericitischen Haut überzogen. Dem Material nach sind es fast ausschliefslich Quarzgeschiebe, zum Theil durch cavernöse, auf Auswitterung von eingesprengt gewesenem Eisenkies beruhende Structur ausgezeichnet. Wo Goldflitterchen sich hier zeigen, liegen diese in dem die Hohlräume auskleidenden Eisenoxydhydrat, so dafs es den Anschein hat, als ob das gediegene Gold sich bei der Zersetzung goldführender Eisenkiese ausgeschieden habe. Diese Conglomerate sind sicher paläozoisch, das goldführende Urgestein wäre daher in nicht allzu grofser Entfernung zu vermuthen. In der That stehen in tiefen Thaleinschnitten des Gebietes Granite und Syenite an, sowie eigenthümliche eisenreiche Schiefer.

Ph. Holland[1]) hat ein goldführendes *Quarzconglomerat* von *Witwatersrand* (Transvaal) untersucht. Dasselbe enthielt ungesiebt 15 dwts (pennyweights), gesiebt 1 Oz 3 dwts *Gold* per ton. Die Analyse des gesiebten Materials ergab:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	org. Subst.	Wasser
85,72	4,27	6,18	0,115	0,025	0,010	Spur	0,227	0,318	0,290	2,56

R. W. Emerson Macivor[2]) berichtete über Vorkommnisse von *Gold* und *metallischem Antimon* in *Australien*. Das *Gold* findet sich im Serpentin bei Gumdagai in Neu-Süd-Wales in Form unregelmäfsig vertheilter Flöckchen von solcher Feinheit, dafs sie wie gemahlt erscheinen. Der Gesammtgehalt des Goldes schwankt von wenigen Pennyweights bis zu einigen Unzen per Tonne. Das natürliche *Antimon* findet sich im nördlichen Queensland, es hat das Aussehen, als ob es vom Wasser fortgespült worden sei. An gröfseren, bis zu 1200 g schweren Stücken, konnte man beim Zerbrechen den bekannten blätterigen Bruch der Handelswaare wahrnehmen.

Nach J. Thomsen[3]) sind die von Krüss und Schmidt[4]) gemachten, von den Seinigen[5]) abweichenden Angaben bezüglich der Bildung des *Auroaurichlorids* darauf zurückzuführen, dafs die Reaction zwischen Gold und Chlor eine etwas erhöhte Temperatur erfordert, so dafs, wenn man mit einem schwachen Chlorstrom

[1]) Chem. News 57, 76. — [2]) Daselbst, S. 64. — [3]) J. pr. Chem. [2] 37, 105. — [4]) JB. f. 1887, 606. — [5]) JB. f. 1876, 288.

t und den Apparat nicht gegen Abkühlung schützt, die
›n bald erlischt, weil die Reactionswärme nicht die Abküh-
u compensiren vermag. Durch äufsere Erwärmung ver-
nan dann die Reaction wieder hervorzurufen, zersetzt aber
las schon gebildete Chlorid. Um die Verbindung zu erhalten,
ıan daher mit einem starken Chlorstrom arbeiten und den
ungsapparat durch Umhüllen mit Baumwolle oder Glas-
;egen Abkühlung schützen. In diesem Falle wird künstliche
nung nicht nothwendig sein, und die Reactionstemperatur
ıreitet selbstverständlich niemals die Zersetzungstemperatur
h bildenden Auroaurichlorids.

Krüss und F. W. Schmidt[1]) beharren jedoch auf Grund
r Versuchsreihen auf der Ansicht, dafs die Reaction zwi-
Gold und *Chlor* einfach in der Bildung von *Auritrichlorid*
, das neben unangegriffenem Gold ausschliefslich in dem
›nsproduct vorhanden und daraus durch Wasser oder Aether
bar ist. Es ist somit bis jetzt kein zwingender Grund zur
ne eines besonderen Chlorids Au_2Cl_4 vorhanden. Auch
ıtersuchung des Thomsen'schen *Auroauribromids*, Au_2Br_4[2]),
dafs das Gold noch höher bromirbar ist und dafs ohne
›nstante Zwischenstufe sich immer das höchste Bromid, das
'bromid, $AuBr_3$, bildet.

ıch L. Lindet[3]) konnte die Beobachtung von Krüss und
dt[4]) bezüglich der Nichtexistenz des *Auroaurichlorids*,
, von Thomsen bestätigen. Das einzige Product, das Er
r Einwirkung des *Chlors* auf *Gold* erhalten konnte, war
ichlorid, dem stets noch unangegriffenes Gold beigemengt
Vird das Product über 175° erhitzt, so findet sich in Folge
ssociation auch noch Goldchlorür darin vor.

Chr. Hofmann[5]) hat ein Stück gediegenes canadisches
von British Columbia untersucht. Das Platin stammte vom
› Creek, einem Nebenflusse des Tulameen River. Das

. pr. Chem. [2] 38, 77. — [2]) JB. f. 1876, 288. — [3]) Bull. soc. chim.
450. — [4]) JB. f. 1887, 606 und dieser Bericht. — [5]) Zeitschr. Kryst.
(Ausz.); Trans. Roy. Soc. Canada 17, 1887.

Stück bestand aus 98 Proc. Platin mit ein wenig Gold und Pyrit. Spec. Gewicht 16,656 nach Entfernung der fremden Substanzen. Es wurde in zwei Portionen: A) eine magnetische, 37,88 Proc. vom spec. Gewicht 16,095, und B) eine nichtmagnetische vom spec. Gewicht 17,017 getrennt. Die Analysen ergaben:

	Pt	Pd	Rh	Ir	Cu	Fe	Osmium, Iridium	Chromeisen
A) magnetisch .	78,43	0,09	1,70	1,04	3,89	9,78	3,77	1,27
B) nichtmagnet .	68,19	0,26	3,10	1,21	3,09	7,87	14,62	1,95

W. R. Hodgkinson und F. K. S. Lowndes[1]) haben verschiedene Gase der Einwirkung eines durch Elektricität glühend gemachten *Platindrahtes* ausgesetzt. Bei Anwendung von *Chlor* wurden die Wände des Gefäfses mit einem gelben Niederschlag von Platinchlorür bedeckt, während an dem Drahte selbst sich glänzende Krystalle von metallischem Platin absetzten. Mit *Brom* war die Einwirkung eine viel schwächere; es bildete sich etwas Platinbromür, aber keine Krystalle. *Jod* übte gar keine Wirkung aus. Wurden *Fluorsiliciumdämpfe* der Einwirkung des glühenden Platins ausgesetzt, so fand sich der Glasballon stark angegriffen und auf dem Platin hatten sich reichliche Mengen von *Siliciumkrystallen* abgesetzt. Mit den Verbindungen der Halogene unter sich, z. B. *Chlorjod*, traten ähnliche Wirkungen ein, wie mit den freien Halogenen; unter Aufflammen fand eine reichliche Abscheidung von Platinchlorür statt. Mit *Tetrachlorkohlenstoff* schied sich Kohle ab und Chlor wurde frei; *Phosphorpentachlorid* zersetzte sich ähnlich, wobei leicht schmelzendes Phosphorplatin entstand. *Salzsäure* und *Bromwasserstoff* wurden gleichfalls zersetzt. Auf *Schwefel*, *Schwefeldioxyd* und *Stickoxyde* wirkt das glühende Platin nicht ein. Mit *Phosphor* oder *Arsen* wird sofort der Draht zerstört. Mit *Quecksilberchlorid* bildet sich etwas Platinchlorür. Bei allen solchen Substanzen, welche nicht auf Platin wirken, findet auch keine Aenderung am Platindraht statt; alle halogenhaltigen Verbindungen werden zersetzt, wobei das freie Chlor auf die weniger heifsen Stellen des Drahtes ein-

[1]) Chem. News 58, 187, 223.

wirkt und Platinsalz bildet, das sich verflüchtigt und nun mit den heifsesten Stellen des Drahtes in Berührung kommt, wodurch es wieder in das Metall zerlegt wird, das sich in Krystallen absetzt.

R. Engel[1]) hat das *neutrale Platinchlorid*, $PtCl_4 . 4 H_2O$, durch Auflösen der nöthigen Menge von Platinhydroxyd in der Lösung des gewöhnlichen chlorwasserstoffsauren Platinchlorids, um die Salzsäure zu neutralisiren, dargestellt. Es bildet schöne Krystalle, welche nicht zerfliefslicher sind als das gewöhnliche Chlorhydrat des Platinchlorids. Ungeachtet der Beständigkeit, welche das chlorwasserstoffsaure Platinchlorid besitzt, verbindet sich die gasförmige Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit dem neutralen Platinchlorid; erst gegen 50° tritt Verbindung unter theilweiser Verflüssigung ein.

H. Alexander[3]) hat *hydroxylaminhaltige Platinbasen*[4]) dargestellt, welche dem Reiset'schen ersten und zweiten Chlorid, sowie dem Magnus'schen Salz, dem Chlorplatinit des ersteren, entsprechen[5]). Wird eine 10procentige Lösung von Kaliumplatinchlorür (1 Mol.) mit salzsaurem Hydroxylamin (4 Mol.) in fester Form versetzt und zur Lösung entsprechend kohlensaures Alkali hinzugegeben, so entfärbt sich nach längerem Stehen die blutrothe Flüssigkeit und beginnt einen gelblichgrauen Niederschlag auszuscheiden, der bei Neutralität nur gering ist. Man fügt jetzt noch 2 Mol. Alkali hinzu, welches sogleich die neue unlösliche Platinbase niederschlägt. Der Niederschlag wird in der berechneten Menge kalter verdünnter Salzsäure gelöst und daraus nach dem Filtriren durch Einleiten von Salzsäuregas oder Fällung mit absolutem Alkohol das *Platodioxamminchlorid*, $PtCl_2 . 4 NH_3O$ $= Pt<^{NH_3O-NH_3O-Cl}_{NH_3O-NH_3O-Cl}$, in dünnen, farblosen, verfilzten Nädelchen niedergeschlagen, die äufserst leicht in Wasser und ge-

[1]) Bull. soc. chim. [2] 50, 100. — [2]) Vgl. Norton, JB. f. 1870, 388; der Wassergehalt ist nach Seinen Analysen nur 4, nicht 5 Mol., wie Norton angiebt. — [3]) Ann. Chem. 246, 239 bis 264. — [4]) Vgl. Lossen, JB. f. 1871, 694. — [5]) Ueber die Constitution dieser Basen vgl. Jörgensen, in der JB. f. 1886, 1601 ff. ausgezogenen Abhandlung.

wöhnlichem Alkohol löslich, in concentrirter Salzsäure und absolutem Alkohol unlöslich sind. Das Salz giebt mit Alkalien, selbst mit Ammoniak, einen weifsen, schleimigen Niederschlag, der charakteristisch für die Hydroxylaminverbindung und bei keiner anderen Platinbase beobachtet worden ist. Derselbe besteht aus *Platodioxamminoxydhydrat*, $Pt(OH)_2 . 4NH_3O$. Er bildet getrocknet ein luftbeständiges, weifses, amorphes, geschmackloses Pulver, unlöslich in kaltem und heifsem Wasser sowie Alkohol, leicht löslich in Salz- und Salpetersäure. Im Gegensatz zu den Oxydhydraten der ammoniakalischen Platinverbindung, welche stark ätzend wirken, Kohlensäure begierig anziehen und überhaupt den Alkalihydraten ähnlich sind, verhält sich das Platodioxamminoxydhydrat wie ein wahres Metallhydroxyd. *Platodioxamminoxalat*, $PtC_2O_4 . 4NH_3O$, entsteht durch Umsetzung des Chlorids mit Kaliumoxalat in kleinen, blendendweifsen Nädelchen, welche in kaltem Wasser oder Alkohol unlöslich sind. Wendet man statt des Kaliumsalzes freie Oxalsäure zur Zersetzung an, so erhält man noch schönere Krystalle in sternförmig gruppirten Nadeln. *Platodioxamminsulfat*, $PtSO_4 . 4NH_3O . H_2O$, erhält man am leichtesten und reinsten durch Digeriren der freien Basis mit der berechneten Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheiden sich kurze, schwere, prismatische Krystalle ab, während die Mutterlauge auf Zusatz von absolutem Alkohol noch eine reichliche Fällung in Form eines krystallinischen Pulvers giebt. Das Salz ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter jedoch unter geringer Zersetzung in heifsem. *Platodioxamminphosphat*, $Pt_3(PO_4)_2 . 12NH_3O . 3H_2O$, bildet sich durch Zusatz von Dinatriumphosphat zu dem wässerigen Chlorid als fein krystallinischer Niederschlag. *Platindioxamminchlorid - Platinchlorür*, $PtCl_2 . 4NH_3O . PtCl_2$. Diese, dem Magnus'schen Salz entsprechende, Doppelverbindung entsteht nicht bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Platinchlorür. Dagegen fällt das Chlorplatinit durch Kaliumplatinchlorür oder auch Wasserstoffplatinchlorid aus verdünnten Lösungen des Dioxamminchlorids in violetten Nädelchen nieder. Es ist nicht in Wasser und Alkohol, sehr schwer in heifsem

Wasser, ziemlich leicht löslich in heifser Salzsäure. Wird die schwach gelbe Lösung auf dem Wasserbade eingeengt, so scheiden sich beim Erkalten lange, orangefarbene Krystallnadeln aus, die mit dem Chlorplatinit isomer sind, und dem Chlorid der zweiten Reiset'schen Base, dem Platosamminchlorid entsprechen. *Platosoxamminchlorid*, $PtCl_2 . 2NH_3O = Pt(NH_3O{-}Cl)_2$ entsteht somit durch Entziehung von Hydroxylamin aus dem Platodioxamminchlorid. Es giebt mit Alkalien keinen Niederschlag einer freien Base, ebenso wenig bringen oxalsaures und phosphorsaures Alkali einen Niederschlag hervor. Mit freiem Hydroxylamin behandelt, geht es leicht wieder in das Platodioxamminchlorid über; mit Ammoniak addirt es sich ebenfalls und giebt *Platosoxamminamminchlorid*, $PtCl_2 . 2NH_3O . 2NH_3$, dessen Hydroxyd bei der Darstellung als röthlichweifser, flockiger, rasch mifsfarbig werdender Niederschlag sich abscheidet, der in möglichst wenig Salzsäure gelöst und mit concentrirter Salzsäure versetzt in zarte, farblose Nädelchen des Chlorids übergeht. Es löst sich sehr leicht in Wasser, ist dagegen unlöslich in concentrirter Salzsäure und absolutem Alkohol. Auch in seinem sonstigen Verhalten zeigt es die gröfste Aehnlichkeit mit dem Platodioxamminchlorid. Kohlensaure, oxalsaure, phosphorsaure Alkalien geben damit weifse, krystallinische Fällungen. Mit Kaliumplatinchlorür giebt es einen voluminösen Niederschlag von dunkelgrünen Nädelchen des Chlorplatinits. Das gleiche Platinchlorürdoppelsalz entsteht auch auf Zusatz von nur wenig Wasserstoffplatinchlorid. Ueberschüssiges Platinchlorid löst den entstehenden Niederschlag wieder und scheidet nach einiger Zeit ein feinpulveriges, rothbraunes Krystallmehl ab. Die Bildung des grünen Platinchlorürdoppelsalzes ist äufsert charakteristisch und kann zur Unterscheidung der beiden Isomeren $PtCl_2 . 4NH_3O . PtCl_2$ und $PtCl_2 . 2NH_3O$ dienen. Ersteres scheidet auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak die Base des Platodioxamminchlorids ab, welche, in Salzsäure gelöst, mit Kaliumplatinchlorür wiederum die violetten Nadeln des Chlorplatinits bilden wird. Letzteres dagegen giebt bei Einwirkung von Ammoniak eine gemischte Base, welche, in Salzsäure gelöst, mit Kaliumplatinchlorür die grünen Nadeln des Chlorplatinits des Platosoxamminamminchlorids geben wird. —

Im Anschlufs daran erwähnt Er noch einiger Körper, welche bei der Einwirkung von *Hydroxylamin* auf *Platinchlorür* und *Wasserstoffplatinchlorid* entstehen. Wird Platinchlorür mit freiem Hydroxylamin in grofsem Ueberschusse behandelt, so verwandelt sich das schwere Pulver in eine braune bis lichtgraue, dunkle Masse von nicht constanter Zusammensetzung, welche, mit Salzsäure in der Kälte behandelt und in Wasser gelöst, beim Fällen mit absolutem Alkohol die weifsen Nadeln des Platodioxamminchlorids, beim Behandeln mit warmer Salzsäure die gelben Krystalle vom Platosoxamminchlorid liefert. Ausserdem konnte aus dem ursprünglichen Filtrat durch Verdunstenlassen und Fällen mit absolutem Alkohol eine zarte, flockige, weifse Substanz abgeschieden werden, deren Zusammensetzung einem *basischen Chlorid*, $PtCl(OH).4NH_3O.2H_2O$, entsprach. Werden 60 g Platinchlorid mit 120 g salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Alkali bis zur bleibenden alkalischen Reaction versetzt, so schlägt sich ein unlösliches Product von röthlich grauer Farbe nieder. Wendet man weniger Hydroxylamin an, so bildet sich ein amorphes, tiefbraun gefärbtes Pulver. Bei der Einwirkung von 2 Mol. freiem Hydroxylamin auf 1 Mol. Kaliumplatinchlorür schied sich ein schweres, rehbraunes, amorphes Pulver von der Zusammensetzung $Pt(OH)_2.2NH_3O$ ab, welches, mit einem Tropfen Salzsäure zusammengebracht, heftig verpuffte. Dafs bei directer Einwirkung von Hydroxylamin auf Platinchlorür eine Base entstehen kann, welche auf 1 Atom Platin 2 Moleküle Hydroxylamin enthält, ergiebt sich auch aus folgendem Versuch. 70 g Platinchlorür wurden mit 210 g in wenig Wasser gelöstem, salzsaurem Hydroxylamin und der zur Bindung der Salzsäure nöthigen Barytmenge versetzt. Unter Erwärmung, Schäumen und Gasentwickelung wurde das Platinchlorür in eine aufschwellende hellgraue Masse verwandelt, bis schliefslich der ganze Kolbeninhalt zu einem homogenen hellen Krystallbrei gestand. Der ausgewaschene, lichtgraue Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus fast farblosen Nädelchen bestehend erwies, hatte die Zusammensetzung $Pt_3N_{10}H_{34}O_{14}Cl_2$, vielleicht $2[Pt(OH)Cl.4NH_3O].Pt(OH)_2.2NH_3O$. Aus der Lösung der Substanz in Salzsäure konnte reichlich Platodioxamminchlorid erhalten werden.

Bezüglich einiger theoretischer Gesichtspunkte, die sich aus diesen Beobachtungen ergeben, sei auf die Abhandlung selbst hingewiesen.

W. Haberland und G. Hanekop[1]) haben bei dem Versuche, Platindiammoniumchlorid nach der Vorschrift von Peyrone[2]) darzustellen, das Auftreten von *schwefligsaurem Platosammoniumoxydnatron*, $\{[2 NH_3 . Pt . 2 SO_2] O_2 Na_2\}_2 . 11 H_2O$, beobachtet. Zur Darstellung geben Sie folgende Vorschrift. Man sättigt eine etwa 10 procentige Lösung von Chlorplatinwasserstoffsäure mit schwefliger Säure und neutralisirt, nachdem die Farbe der Lösung hellgelb geworden, mit Soda. Man wäscht den weifsen Niederschlag von schwefligsaurem Platinoxydulnatron drei bis vier Mal durch Decantiren mit kaltem Wasser, löst ihn unter Erwärmen in nicht zu viel Salzsäure und versetzt mit 20 procentigem Ammoniakwasser bis zum Wiederauflösen des anfangs erzeugten Niederschlages. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt dann das Salz beim Erkalten und Einengen; es kann durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden, u. z. in farblosen glasglänzenden, rhombischen Krystallen, selten nach beiden Enden der Verticalaxe ausgebildet. Die Endflächen sind meistens sehr ausgedehnt, so dafs Tafeln mit zugeschärften Kanten entstehen. Das Salz verliert bei 100° Krystallwasser, daneben jedoch schon Ammoniak und schweflige Säure. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus schweflige Säure, beim Kochen mit Natronlauge entweicht Ammoniak. Es entspricht in seiner Zusammensetzung einem schon von Peyrone[2]) und Cleve[3]) beschriebenen *Ammoniumsalz* und giebt durch Umsetzen mit Metallsalzen die gleichen, schon von Cleve dargestellten Doppelsalze. Bei der Darstellung des Natronsalzes wurden bisweilen kleine Mengen seideglänzender Nadeln beobachtet, die durch Auslesen von den Krystallen des Platosammoniumsalzes getrennt werden können, die wasserärmer und vielleicht das isomere *schwefligsaure Platosemidiammoniumoxyd-Natron* sind.

E. Leidié[4]) hat die verschiedenen Methoden zur Darstellung des wasserfreien *Rhodiumtrichlorids* eingehender geprüft. Die

---

[1]) Ann. Chem. **245**, 235. — [2]) JB. f. 1847 u. 1848, 454. — [3]) JB. f. 1867, 323. — [4]) Compt. rend. **106**, 1076, 1533; **107**, 234.

Einwirkung des Chlors auf erhitztes Rhodium führt, wie schon Claus[1]) gefunden hat, zu keinem constanten Resultat. Bei höheren Temperaturen findet Dissociation statt und bei verhältnifsmäfsig niederen Temperaturen ist die Einwirkung eine sehr schwache und begrenzte. Auch die Anwendung von Rhodiumsulfür, welches von Fellenberg[2]) in Vorschlag gebracht wurde, gab kein günstiges Resultat, indem bei niederer Temperatur nicht aller Schwefel abgeschieden wird und bei höherer wieder die Zersetzung des Chlorids eintritt. Die Zersetzung der Doppelchloride des Rhodiums durch concentrirte Schwefelsäure, wobei nach Claus das wasserfreie Chlorid als unlösliche Verbindung erhalten werden soll, lieferte Ihm nur das wenig lösliche Rhodiumsulfat. Beim Erhitzen des wasserhaltigen *Rhodiumchlorids* oder des *Ammoniumchloriddoppelsalzes* entwich Salzsäure, und es hinterblieb als Rückstand nur Rhodiumoxyd. Rhodiumtrichlorid erhält man jedoch beim Erhitzen des gut getrockneten Ammoniumdoppelsalzes, $RhCl_3 . 3 NH_4Cl$, im Stickstoffstrom auf 440°. Die beste Methode, um sich das *Rhodiumtrichlorid* zu bereiten, besteht in der Einwirkung des Chlors auf die von Debray[3]) beschriebene *Zinnlegirung*, $RhSn_3$. Diese Methode gestattet, das Rhodiumchlorid bei 440° zu erhalten, bei welcher Temperatur dasselbe noch vollständig beständig ist. Die Legirung wird in eine Trockenröhre gebracht, die im Schwefeldampf erhitzt wird. Zuerst wird die Luft und Feuchtigkeit durch ein indifferentes Gas ausgetrieben, sodann das Rohr mit trockenem Chlor gefüllt und nun auf 440° erhitzt, wobei man einen raschen Chlorstrom hindurchtreten läfst. Wenn alles Zinnchlorid ausgetrieben ist, läfst man im Chlorstrom erkalten und füllt den Apparat aufs Neue mit trockener Kohlensäure an. Das so erhaltene *Rhodiumsesquichlorid*, $RhCl_3$, ist ein ziegelrothes Pulver, welches das krystallinische Aussehen der Legirung, aus der es dargestellt wurde, bewahrt hat. Er hat ferner noch einige Doppelchloride des Rhodiums dargestellt. *Ammoniumrhodiumchlorid*, $[RhCl_3 . 3 NH_4Cl]_2 . 3 H_2O$, zeigt die von Claus (l. c.) angegebene Zusammensetzung, die Kry-

[1]) JB. f. 1855, 423. — [2]) Gmelin-Kraut, Handb. 3, 1268. — [3]) JB. f. 1887, 613.

stallform ist die von Keferstein[1]) beschriebene. Die Angabe, dafs dieses Salz bei 100° in ein neues *Doppelsalz*, $RhCl_3 . 2 NH_4Cl . H_2O$, übergeht, konnte Er nicht bestätigen. *Natriumrhodiumchlorid*, $RhCl_3 . 3 NaCl . 9 H_2O$, enthält 9, nicht 12 Mol. Krystallwasser. *Kaliumrhodiumchlorid*, $RhCl_3 . 2 KCl$, krystallisirt in rhombischen Prismen ohne Krystallwasser. Das ferner von Claus beschriebene Doppelchlorid, $RhCl_3 . 3 KCl . 3 H_2O$, konnte Er nicht erhalten. — Zur Darstellung des *Rhodiumsesquisulfids*, Rh_2S_3, ist der einzige Weg der, das Rhodiumsesquichlorid in einem trockenen Schwefelwasserstoffstrom bei 360° zu erhitzen; alle anderen Methoden, welche auf Reactionen sich gründen, die bei höherer Temperatur erst stattfinden, gaben Zersetzungsproducte desselben. Es bildet krystallinische, schwärzliche Blättchen, welche die Form des Trichlorids bewahrt haben. Nur unterhalb 500° beständig, verliert es bei höheren Temperaturen nach und nach Schwefel, geht jedoch nur schwierig in das freie Metall über. Es ist unlöslich in Alkalisulfiden und wird weder von Bromwasser noch von Salpetersäure oder Salzsäure oder Königswasser angegriffen. Um es zu analysiren, mufs man es in einem Sauerstoffstrom erhitzen. Das nach den gewöhnlichen Methoden auf nassem Wege dargestellte Rhodiumsulfür ist meist etwas schwefelreicher. Es rührt dies daher, dafs sich zunächst ein *Sulfhydrat*, $Rh(SH)_2$, als brauner, voluminöser Niederschlag ausscheidet, der sich nicht in Schwefelalkalien, auch nicht in Salzsäure oder Salpetersäure löst, leicht aber von Brom und Königswasser angegriffen wird. Wird dieses mit seinem fünffachen Gewicht Wasser auf 100° erhitzt, so zersetzt es sich gänzlich in Sulfid nebst Schwefelwasserstoff und ändert entsprechend seine Eigenschaften. Das Anfangsproduct ist das Sulfhydrat, das Endproduct das Sesquisulfid, wenn die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs bei 100° stattfand. Wird ein neutrales Salz des Rhodiums, z. B. Kaliumrhodiumchlorid, durch überschüssiges Alkalisulfid gefällt, so besteht der entstehende Niederschlag aus einer Verbindung des *Rhodiumsulfids mit Alkalisulfid*, die bei Gegenwart von über-

---

[1]) JB. f. 1856, 420.

schüssigem Schwefelalkali sich nicht verändert, durch reines Wasser dagegen zersetzt wird. Genauere Versuche in dieser Richtung ergaben, dafs, wenn die Lösung höchstens 16 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Natriumsulfid enthält, der Niederschlag die Zusammensetzung $Rh(SNa)_3$ besitzt; sind die Lösungen jedoch sehr verdünnt, mindestens 110 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Na_2S, so besteht derselbe aus dem reinen Sesquisulfid. Zwischen diesen beiden Grenzen entstehen nun je nach der Concentration intermediäre Producte, die man als ein mehr oder weniger dissociirtes Sulfosalz betrachten kann. Mit Kaliumsulfid erhält man analoge Resultate. — Verbindung des *Ammoniumrhodiumchlorids mit salpetersaurem Ammoniak*, $RhCl_3 . 3\,NH_4Cl . NH_4NO_3$. Bringt man in eine concentrirte und salpetersäurehaltige Lösung des Rhodiumchlorid-Chlorammoniums eine gesättigte Lösung von Chlorammonium, so scheiden sich dem Chromchlorid ähnliche Schuppen ab, welche früher für eine besondere Form des Doppelchlorids gehalten, von Wilm[1]) als ein nur in Form des Doppelsalzes $[RhCl_2 . 4\,NH_4Cl]_2 . 7\,H_2O$ existirendes besonderes Rhodiumchlorür angesehen wurde. Dasselbe zersetzt sich mit Wasser in das gewöhnliche Doppelchlorid, in Rhodiumsesquichlorid und gasförmige Producte, unter denen dieselben Stickoxyde auftreten, welche man bei der Einwirkung des Königswassers auf Ammoniak oder Chlorammonium erhält. *Rhodiumsesquisulfat*, $Rh_2(SO_4)_3$, erhält man rein beim Verdampfen einer Lösung von Rhodiumoxyd in überschüssiger Schwefelsäure bei 440° (im Schwefelbade) in Form eines ziegelrothen, nicht hygroskopischen, in Wasser wenig löslichen Pulvers. In viel Wasser zersetzt es sich in Schwefelsäure und wenig basische Sulfate. Beim Kochen mit grofsen Mengen Wasser erhält man ein in diesem unlösliches, citrongelbes Pulver eines *basischen Sulfats*, $2\,Rh_2O_3 . 3\,SO_3$. Das Rhodiumsulfat bildet keinen Alaun noch andere krystallisirbare Doppelsulfate. Das *Rhodiumoxalat* ist unkrystallisirbar; es verbindet sich jedoch mit den Oxalaten der Alkalien und Erdalkalien zu krystallisirten Verbindungen, welche mit den Doppeloxalaten des Eisenoxyds und Chromoxyds analoge Zusammensetzung

[1]) JB. f. 1883, 453.

besitzen, aber nicht isomorph mit ihnen sind. *Kaliumrhodiumoxalat*, $Rh_2(C_2O_4)_3 . K_2C_2O_4 . 9 H_2O$, bildet schöne, granatrothe, trikline Prismen, welche sehr leicht löslich in Wasser sind. In verdünnten Lösungen zersetzt es sich und giebt einen Niederschlag von Rhodiumoxyd. *Natriumrhodiumoxalat*, $Rh_2(C_2O_4)_3 . Na_2C_2O_4 . 12 H_2O$, und *Ammoniumrhodiumoxalat*, $Rh_2(C_2O_4)_3 . (NH_4)_2C_2O_4 . 9 H_2O$, erhält man in analoger Weise und von gleichem Aussehen. Das Natriumsalz verwittert leicht. *Barymrhodiumoxalat*, $Rh_2(C_2O_4)_3 . BaC_2O_4 . 6 H_2O$, bildet kleine, orangegelbe Krystalle, wenig löslich in kochendem Wasser, beinahe unlöslich in kaltem. Man stellt es dar, indem man das Kaliumdoppelsalz mit Chlorbaryum behandelt.

H. Debray und A. Joly[1]) haben die *Oxydation des Rutheniums* näher untersucht. Erhitzt man dieses Metall in einer Muffel zur lebhaften Rothgluth, so oxydirt es sich rasch und nimmt die Farbe des von Fremy[2]) entdeckten Dioxyds an. Nach Verlauf von einer Stunde hat es 16,62 Proc. Sauerstoff, nach drei Stunden 20,18 Proc., nach fünf Stunden 20,28 Proc. desselben aufgenommen. Von da an wird die Absorption eine sehr langsame, die vollständige Umwandlung in das Rutheniumdioxyd, RuO_2, würde eine Gewichtszunahme um 30,77 Proc.[3]) verlangen. Erhitzten Sie Ruthenium in einer Glasröhre im Sauerstoffstrom bei Dunkelrothgluth, so wurden bald gröfsere, bald kleinere Gewichtszunahmen als die vorhergehenden beobachtet, ohne jedoch die der Zusammensetzung des Dioxyds entsprechende zu erreichen. Obgleich die Substanz die Farbe und das krystallinische Aussehen des sublimirten Oxyds besafs, entsprach dennoch die Zusammensetzung entfernt nicht der Formel RuO_2. In allen Fällen wurde das Ruthenium nur oberflächlich oxydirt; wird es jedoch in einem Achatmörser fein gepulvert und einige Stunden im Sauerstoffstrom zur Weifsgluth erhitzt, so geht es vollständig in eine schöne indigblaue Masse über, deren Zusammensetzung nur wenig von der des Dioxyds abweicht. Die von Claus[4]) ange-

---

1) Compt. rend. 106, 100. — 2) JB. f. 1854, 367; f. 1855, 422. — 3) Vgl. die Berichtigung, Compt. rend. 106, 328, Anm. — 4) Ann. Chem. 59, 236.

nommene Formel eines Rutheniumsesquioxyds ist daher nicht zulässig. Erhitzt man derart das Ruthenium in einem langsamen Sauerstoffstrom bei einer den Schmelzpunkt des Silbers übersteigenden Temperatur, so wird die ganze Masse krystallinisch und zu gleicher Zeit sublimirt ein Theil, welcher sich an den Wänden der Röhre oder zu diesem Zweck hineingebrachten Porcellanstücken in schönen Krystallen absetzt. Beschleunigt man den Gasstrom, so kommt ein Moment, in welchem man deutlich den Geruch des Ozons oder der Ueberruthensäure bemerkt, und bei passender Geschwindigkeit des Gasstromes destillirt die Ueberruthensäure über und kann in einer von Eis umgebenen Waschflasche verdichtet werden. Das Wasser nimmt eine gelbe Farbe an, und bei der Destillation der Flüssigkeit erhält man die Ueberrutheniumsäure mit allen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Es ist somit kein Zweifel, dafs beim Rösten des Rutheniums oberhalb 1000° direct *Ueberrutheniumsäure* entsteht. Untersucht man die Porcellanröhre, so findet man darin, neben einem Ring von krystallisirtem Dioxyd, einen anderen dicht anschliefsenden, aus einer schwarzen amorphen Masse bestehend, welche sich bei einer niederen Temperatur gebildet hat, jedoch stets in zu geringer Quantität auftritt, um analysirt werden zu können. Diese Masse gleicht indefs vollkommen einem Dissociationsproduct der Ueberrutheniumsäure und ist sauerstoffreicher als das Dioxyd. Die an den Wänden der Röhre sich absetzenden festen Producte zeigen eine vollständige Uebereinstimmung mit denen, welche man beim Durchleiten der mit Stickstoff verdünnten Dämpfe der Ueberrutheniumsäure durch rothglühende Röhren erhält; sie beweisen, dafs dieses höchste Oxyd des Rutheniums, das über 1000° sich bildet, bei Erniedrigung der Temperatur sich wieder zersetzt. Bezüglich der Dissociation des *Rutheniumdioxyds* zeigten Ihre Versuche, dafs das Rutheniumdioxyd, obgleich bei höheren Temperaturen erhalten, dennoch durch die Wärme zersetzbar ist und bei Temperaturen über 1000° eine merkbare Dissociation besitzt. Sie haben dies auf dreierlei Weise festgestellt: 1) Durch Erhitzen im Vacuum und Wegnahme der gasförmigen Producte in dem Mafse, als sie sich bildeten; 2) Er-

zen des Dioxyds im Vacuum und Messen der auftretenden mpfspannungen; 3) Erhitzen des Dioxyds in einem Stickstoff-om. Bei der ersten Versuchsreihe wurden 5 bis 7 g Ruthe-umdioxyd 10 Stunden lang über 1000° erhitzt. Die Entwickelung s Sauerstoffs ist eine sehr langsame, besonders in den letzten unden des Erhitzens; trotzdem konnten bei jedem Versuch circa 0 ccm Sauerstoff aufgesammelt werden. Die in einem Platin-hiffchen enthaltene Substanz schien auf den ersten Anblick cht verändert; bei näherer Betrachtung fand man jedoch unter ner Oxydschicht silberweifses, metallisches Ruthenium. Bei der eiten Versuchsreihe ergab sich, dafs ein Druck sich erst über 00° zu erkennen giebt. Die Spannung stieg rasch auf 15 mm und lt sich, so oft man auch das Gas wieder auspumpte, constant ischen 17 und 15 mm. Wenn die Temperatur so hoch gesteigert rde als es die Röhre noch aushielt, wurde eine Spannung von mm beobachtet. Bei beiden Versuchen hatte sich aufser einem blimat von Dioxyd und dem schwarzen Anflug etwas Ueber-heniumsäure gebildet, denn in einem zwischen die Porcellan-ıre und die Sprengel'sche Pumpe eingeschalteten Kaliröhrchen bte sich der Inhalt schwach orangeroth in Folge der Bildung n Kaliumrütheniat. Beim Erhitzen des Rutheniumdioxyds in em bald langsamen, bald raschen Stickstoffstrom wird es zersetzt. n Ring von krystallisirtem Dioxyd und weiterhin eine Schicht s schwarzen Oxyds scheidet sich ab; beim raschen Strom wird ch etwas Ueberrutheniumsäure mitgeführt. Bei allen diesen rsuchen haben Sie kein Anzeichen von einem niederen Oxyd dem Dioxyd bemerkt; ferner konnten Sie in allen Fällen, in nen sich das Rutheniumdioxyd mit Sauerstoff zusammen bei mperaturen über 1000° befand, das Auftreten von Ueberruthe-msäure beobachten, einer Verbindung von solcher Unbestän-keit, dafs ihr Dampf beim Erhitzen über 108° sich unter Explo-n zersetzt und die nur dadurch erhalten werden kann, dafs n dieselbe plötzlich einer allmählichen Erniedrigung der Tem-ratur entzieht. Gegen 500° zersetzt sie sich in Sauerstoff und ioxyd, unterhalb dieser Temperatur in Sauerstoff und eine Ver-ndung, die mehr Sauerstoff zu enthalten scheint. Die Krystalli-

sation des Rutheniumdioxyds ist daher der Verflüchtigung und Bildung der Ueberrutheniumsäure bei höheren Temperaturen zuzuschreiben. Diese Erscheinung ist ganz analog der Bildung des Ozons, des Siliciumsesquichlorids, des Silberoxyds, des Selen- und Fluorwasserstoffs u. s. w. Die Ueberrutheniumsäure ist daher auch denjenigen Verbindungen zuzurechnen, deren Bestehen, weil sie durch die Wärme leicht zersetzbar sind, bei höheren Temperaturen für unmöglich gehalten wurde.

Dieselben[1]) haben auch die *Ueberutheniumsäure* eingehender untersucht. Die nach Deville's und Debray's[2]) Verfahren dargestellte Verbindung kann nicht längere Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden. Die Ursache davon liegt nach Ihnen in einem geringen Wassergehalt der Säure, welcher nach einiger Zeit ihre Zersetzung in ein schwarzes *Peroxyd* herbeiführt, das sich auch aus den Lösungen der Ueberrutheniumsäure durch die Wirkung des Lichtes abscheidet. Durch vollständiges Trocknen der Ueberrutheniumsäure gelingt es in der That, Präparate zu erhalten, welche unveränderlich sind. Die Säure wird zu diesem Zwecke in eine luftleer gemachte Röhre gebracht, welche in der Mitte verengt ist, und aufserdem noch geschmolzenes Chlorcalcium enthält. Die Säure sublimirt langsam, und nach einiger Zeit trennt man die beiden Röhren, um die gut getrocknete Substanz zu isoliren. Man unterwirft dann die Säure einer nochmaligen Sublimation im Vacuum. Die zur Aufbewahrung dienenden Röhren oder Gefäfse müssen sorgfältig getrocknet und frei von organischen Substanzen sein. Man wäscht sie abwechselnd mit concentrirter Schwefelsäure, destillirtem Wasser, Alkohol und erhitzt sie hierauf zur Rothgluth, während man einen Wasserstoffstrom hindurchleitet. Die Ueberrutheniumsäure schmilzt schon bei 25,5° und verflüssigt sich daher bereits in der Hand; das tieforangeroth gefärbte Liquidum erstarrt nur sehr langsam, selbst in Berührung mit einem Krystalle, wieder und das erstarrte Product behält lange Zeit seinen glasartigen Zustand. Wenn der in den Röhren vorhandene Druck nur 3 bis

---

[1]) Compt. rend. 106, 328. — [2]) JB. f. 1875, 233.

4 mm beträgt, so sublimirt sie bei den geringsten Schwankungen der Temperatur von einer Wand zur anderen und bildet grofse, vollkommen durchsichtige, gelbe Krystalle mit orangegelbem Reflex. Bei gewöhnlichem Druck kommt die Säure noch nicht ins Kochen zwischen 100 bis 106°, bei 183 mm Druck findet bei 100,8° rasche Destillation statt, ohne dafs man jedoch Dampfblasen sich bilden sieht; bei 20 mm liegt die Temperatur bei 42°. In zugeschmolzenen Röhren haben Sie bei der Schmelztemperatur der Säure die Erscheinung des Aufkochens beobachtet, als der Druck nur 3 bis 4 mm betrug und der eine Theil der Röhre stark abgekühlt wurde. Bei 0° hat die Säure keine merkbare Tension, auch die sonst beobachteten Spannungen sind verhältnifsmäfsig schwach, so dafs der normale Atmosphärendruck von 760 mm erst bei einer Temperatur erreicht werden wird, welche höher ist als die, bei welcher sie sich mit Explosion zersetzt. Die *Dampfdichte*, nach der Methode von Dumas unter einem Druck von 106 mm bestimmt, wurde zu 5,77 gefunden, für RuO_4 berechnet sich 5,81. Die *Ueberrutheniumsäure* löst sich langsam in Wasser auf, dem sie eine goldgelbe Farbe verleiht; sie bildet jedoch wahrscheinlich kein Hydrat. Bei der Destillation mit Wasser condensiren sich zwar dendritische Gebilde, welche heller sind, als die wasserfreie Säure, die unter dem Mikroskop jedoch als geschmolzene Tröpfchen erscheinen, zwischen welchen eine dünne Schicht von Wasser eingelagert ist, und die daher als eine wahre Emulsion betrachtet werden müssen. Die Lösung der Ueberrutheniumsäure hält sich auch, wenn sie kein freies Chlor oder Hypochlorite enthält, während einiger Zeit in der Dunkelheit und selbst am diffusen Licht. Bald jedoch fängt sie an, sich zu trüben und scheidet unter Entfärbung der Flüssigkeit einen schwarzen Niederschlag ab. Derselbe ist entweder amorph oder bildet glänzende Schuppen und besteht aus der *Verbindung* $Ru_2O_5 . 2 H_2O$. Erhöhung der Temperatur beschleunigt diese Zersetzung. Erhitzt man in einem Kolben mit langem Hals, so dafs die Dämpfe wieder zurück fliefsen können, so erhält man bei 100° in einigen Minuten glänzende, weniger tiefschwarze Schuppen, welche etwas weniger Sauerstoff enthalten und der

Zusammensetzung $Ru_4O_9 . 2H_2O$ entsprechen. Dieselbe Verbindung erhält man auch beim Erhitzen des Körpers $Ru_2O_5 . 2H_2O$ im trockenen Vacuum unterhalb 360°; Wasser und Sauerstoff geht fort, und die Entwickelung des Gases hört auf, wenn die Zusammensetzung Ru_4O_9 erreicht ist. Bei 440° verliert dieses Oxyd aufs Neue Sauerstoff und verwandelt sich in das blauviolette amorphe *Dioxyd*. Die Ueberrutheniumsäure läfst sich bis auf 106° ohne Veränderung erhitzen, sowie jedoch die Temperatur auf 107° steigt, findet plötzliche Zersetzung unter Flammenbildung statt und zugleich bedecken sich die Wände der Röhre mit einem schwarzen, pulverigen Oxyd, in welches die ganze Masse sich verwandelt. Die Zusammensetzung desselben entspricht dem Dioxyd. Eine derartige explosive Zersetzung hatten schon Deville und Debray (l. c.) beobachtet, als Sie die Ueberrutheniumsäure zu destilliren versuchten. Die Explosion trat in diesem Falle bei 108° ein. — Eine dritte Mittheilung von Ihnen [1]) ist den *Salzen der Rutheniumsäure und Heptarutheniumsäure* gewidmet, worin Sie die Analogie zwischen der *Rutheniumsäure* und der *Mangansäure*, der *Heptarutheniumsäure* und der *Uebermangansäure* noch mehr vervollständigten als es bisher der Fall war. Ruthenium wird bekanntlich von einer schmelzenden Mischung aus Salpeter und Kalihydrat angegriffen unter Bildung einer mit orangegelber Farbe in Wasser löslichen Verbindung. Ein krystallisirtes Salz einer Säure des Rutheniums wurde zuerst von Deville und Debray [2]) erhalten, als Diese durch die concentrirte Lösung des Kaliumrutheniats einen Chlorstrom hindurchleiteten; es schieden sich kleine, schwarze Krystalle aus, welche das Kaliumsalz einer neuen Säure, die *Heptarutheniumsäure*, entsprechend der Uebermangansäure, enthielten. Zur Darstellung des *Kaliumheptarutheniats*, $KRuO_4 = K_2O . Ru_2O_7$, trägt man in eine 60° warme Lösung von 60 g Kalihydrat in 250 g Wasser, in kleinen Portionen, 50 g Ueberrutheniumsäure ein; es entwickelt sich sofort Sauerstoff und die Flüssigkeit färbt sich tiefgrün, fast schwarz. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat und alle Ueberruthenium-

---

[1]) Compt. rend. 106, 1494. — [2]) JB. f. 1876, 302.

säure verschwunden ist, läfst man in einer verschlossenen Flasche langsam erkalten und findet dann, nach Abgiefsen der orangerothen Flüssigkeit, die Wände des Gefäfses mit voluminösen Drusen oder isolirten Krystallen des Heptarutheniats ausgekleidet. Es ist ein schwarzes, undurchsichtiges Salz, dessen Flächen das Licht wie Metall reflectiren, bestehend aus quadratischen Octaëdern; $a : b = 1{,}1554 : 1$. Ihre Zusammensetzung entspricht vollständig der mittelst Chlor erhaltenen Verbindung; bei 440° erleiden sie eine Zersetzung, es entweicht Sauerstoff und es bildet sich entweder ein Gemenge von Kaliumrutheniat mit Rutheniumdioxyd oder die Verbindung eines niederen Oxyds mit Kali. Trockenes Chlor wirkt in der Kälte auf das Heptarutheniat; es bildet sich Chlorkalium und es sublimirt Rutheniumtetroxyd. Das *Kaliumrutheniat*, $K_2RuO_4 = K_2O . RuO_3$, findet sich in der dunkelorangerothen Mutterlauge des heptaruthensauren Salzes. Verdampft man dieselbe im Vacuum, so scheidet sich dasselbe krystallisirt ab. Man kann übrigens das Rutheniat allein erhalten, wenn man eine verdünnte Kalilösung (70 g KOH, 500 g H_2O und 50 g RuO_4) anwendet und die Flüssigkeit so lange bei 60° erhält, bis die Sauerstoffentwickelung aufgehört hat. Die Krystalle, ebenso wie die Flüssigkeit, aus der sie sich abgeschieden haben, verändern sich rasch an der Luft, auch nach dem Trocknen zieht das Salz mit Begierde Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft an. Es sind rhombische Prismen von 1 bis 2 cm Länge und schwarzem Metallglanz mit grünem Reflex; in dünner Schicht sind sie mit rother Farbe durchsichtig, $a : b : c = 0{,}7935 : 1 : 1{,}1973$. Die Krystalle enthalten noch 1 Mol. Wasser, das sie erst bei 200° verlieren; bei 440° erleiden sie im Vacuum keine Veränderung. Das ruthensaure Kali ist in Wasser sehr löslich, beim Verdünnen oder auf Zusatz verdünnter Säuren erleidet es ähnliche Veränderungen wie das Chamäleon minerale. Mit einem Ueberschusse von Wasser verdünnt, nimmt die tieforangerothe Lösung des Rutheniats nach und nach die dunkelgrüne Farbe der Heptarutheniatlösung an, und an den Wänden setzt sich *schwarzes Oxyd*, Ru_2O_5, ab. Dieselbe Zersetzung, nur noch rascher, erleidet das Salz bei der Einwirkung der Kohlensäure, verdünnter Säuren, des Chlors oder

Broms. Sind die Lösungen concentrirt, so scheidet sich das Heptarutheniat krystallinisch ab, das sich nun seinerseits zersetzt, um den schwarzen Niederschlag des Dirutheniumpentoxyds zu geben oder Ueberruthensäure zu entwickeln. Concentrirte Salzsäure fällt das Heptarutheniat, gemischt mit Pentoxyd, aber der Niederschlag löst sich in der überschüssigen Säure unter Entwickelung von Chlor. Umgekehrt verwandelt sich das Heptarutheniat in Rutheniat bei Gegenwart von überschüssigem Alkali. Die grüne Lösung nimmt auf Zusatz von Kalihydrat nach und nach die charakteristische Orangefarbe des Rutheniats an, indem sich Sauerstoff entwickelt. Dieselben Farbenänderungen treten auch ein, wenn man nach der Methode von Claus [1]) das Metall mit einer Mischung von Salpeter und Kali zusammenschmilzt. *Natriumheptarutheniat*, $NaRuO_4 . H_2O$, bildet sich bei der Einwirkung von Natronhydrat auf Ueberrutheniumsäure in kleinen, schwarzen, in Wasser löslichen Krystallen. Das daraus zu erhaltende Rutheniat ist derart löslich, dafs eine Trennung von dem überschüssigen Alkali nicht möglich ist. *Baryumrutheniat*, $BaRuO_4 . H_2O$. Auch Baryt löst die Ueberrutheniumsäure unter Zersetzung, die Flüssigkeit zeigt zuerst die charakteristische grüne Farbe der Heptarutheniate, zugleich bildet sich ein schwarzer, gallertartiger Niederschlag, und Sauerstoff entwickelt sich. Nach einigen Augenblicken verwandelt sich der gallertartige, in einen schön zinnoberrothen, krystallinischen Niederschlag des Rutheniats. Denselben Niederschlag erhält man auch beim Versetzen der Lösung von ruthensaurem Kali mit Chlorbaryum. Mit Chlorstrontium entsteht analog ein lebhaft glänzendrother Niederschlag des *Strontiumrutheniats*. Mit Kalk und Magnesia sind die Niederschläge schwarz, Silbernitrat giebt einen schwarzen, amorphen, vollständig unlöslichen Niederschlag von *Silberrutheniat*. Während man ohne Schwierigkeit durch Fällen die verschiedenen unlöslichen Rutheniate darstellen kann, lassen sich die Heptarutheniate nicht auf dieselbe Weise bereiten. Mischt man die Lösung eines Heptarutheniats mit Silbernitrat, so erhält man

---

[1]) JB. f. 1859, 259.

einen schwarzen Niederschlag des Rutheniats und in der Lösung befindet sich Ueberrutheniumsäure. Trotz der auffallenden Analogie in dem Verhalten und der Zusammensetzung der Rutheniate und Heptarutheniate mit den Manganaten und Permanganaten haben Sie doch keinen Isomorphismus nachweisen können, denn das Kaliumrutheniat ist wasserhaltig, das Kaliummanganat wie das Sulfat wasserfrei.

A. Joly [1]) machte Mittheilungen über Verbindungen, welche die *Rutheniumchloride* mit *Stickoxyd* eingehen. Bei der Verarbeitung einer gröfseren Menge von unreinem Metall in das Chlorkaliumdoppelsalz des Rutheniumtetrachlorids erhielt Er Verbindungen, welche aufser Ruthenium, Chlor und Kalium auch noch Stickstoff und Sauerstoff enthielten. Durch wiederholte Krystallisationen gelang es Ihm, eine Verbindung von der Zusammensetzung $RuCl_3(NO) . 2KCl$ zu erhalten. Das braune *Rutheniumsesquichlorid*, $RuCl_3$, durch Erhitzen der Ueberrutheniumsäure mit überschüssiger Salzsäure zu erhalten, wandelt sich bei Gegenwart von flüssiger untersalpetriger Säure in ein rothviolettes, unkrystallisirbares Liquidum um, welches mit Chloralkalien das obige Salz erzeugt. Die Reaction findet nicht in der Kälte statt, sie tritt erst ein, wenn man die Temperatur erhöht. Es genügt übrigens, das Sesquichlorid in einem Strome von Stickoxyd zu erhitzen, um die Reaction herbei zu führen. Erhitzt man Ruthenium mit Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt im Chlorstrome, so erhält man nur Rutheniumsesquichlorid; um die rothen Salze von Claus [2]) zu erhalten, mufs man das durch Schmelzen von Ruthenium mit Salpeter gewonnene Product in Salzsäure lösen. Zur regelmäfsigen Darstellung der *stickoxydhaltigen Chlorsalze des Rutheniums* setzt man zu der passend verdünnten und gelinde erwärmten Lösung des Sesquichlorids in Salzsäure Kaliumnitrit in kleinen Portionen, bis die Flüssigkeit eine Himbeerfarbe angenommen hat, worauf sich dann nach dem Concentriren das *Kaliumsalz* in schwarzen, in dünnen Schichten durchsichtigen Krystallen, welche sich vom

[1]) Compt. rend. 107, 994. — [2]) JB. f. 1859, 258 ff.

rhombischen Prisma ableiten, absetzt. Das entsprechende *Natriumsalz* ist viel löslicher und verlangt daher häufigere Krystallisationen. Um das *Ammoniumsalz* darzustellen, setzt man dem Natriumsalz Ammoniak zu. Die von Claus als *Chlorruthe-niate* beschriebenen Körper sind, wie beim Rhodium, nicht nach der Formel $RCl_4 . 2MCl$ zusammengesetzt; solche Körper sind bis jetzt unbekannt. Als *Rutheniumdioxydhydrat* hatte Claus eine Verbindung beschrieben, welche Er durch Fällen der rothen Salze mit Alkali erhielt, und welche beim Lösen in Salzsäure wieder diese rothen Salze liefert, daher nothwendig stickoxydhaltig sein mufste, wie dies auch darauf bezügliche Untersuchungen zeigten. Er ist ferner der Ansicht, dafs das von Claus angenommene *Atomgewicht des Rutheniums* Ru = 103,5 auf 101,5 reducirt werden müsse; wenigstens stimmten Seine zahlreichen Analysen des Kalium-, Ammonium- und Natriumdoppelsalzes, sowie auch die Dampfdichte der Ueberrutheniumsäure am besten mit dieser Annahme überein.

Organische Chemie.

Allgemeines.

O. Widman [1]) machte Vorschläge zur *Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne* enthalten. Wegen der verwirrten Nomenclatur in der aromatischen Reihe, und noch mehr in der Alkaloïdreihe, besonders hinsichtlich der Verbindungen, welche mehrere Stickstoffatome resp. Sauerstoffatome und Schwefelatome in einem Kerne enthalten, schlägt Widman vor, eine neue, auf festen Principien gebaute Nomenclatur einzuführen, welche auch dem Bedürfnifs der Zukunft entspricht. Die Principien der neuen Nomenclatur sind folgende: a) Die Namen beziehen sich nicht auf die erste Darstellungsweise, sondern auf die Constitution; b) Die Namen werden so gebildet, dafs die Constitution daraus ohne Weiteres gefolgert werden kann; c) Analogie in der Constitution mufs sich durch Analogie in der Namenbildung kundgeben; d) In der Namengebung hat man sich an bestehende Verhältnisse so nahe wie möglich anzuschliefsen; e) die Namen müssen so kurz sein, als es ohne Vernachlässigung der obigen Sätze möglich ist. — Was die Chinoxalinreihe [2]) betrifft, so ist der Name *„Chinoxalin“* selbst wegen seiner Aehnlichkeit mit „Glyoxalin“ nicht glücklich gewählt; das Chinoxalin ist aber mit *„Pyrazin“* oder *„Aldin“* nahe verwandt, Witt [3]) bezeichnete daher alle Chinoxaline als *Azine*. Widman schlägt vor, einen Schritt weiter zu gehen und diese Verbindungen *„Piazine“* zu benennen, sowie als „Azin“ jede Verbindung zu bezeichnen, welche einen

[1]) J. pr. Chem. [2] 38, 185. — [2]) JB. f. 1887, 1056. — [3]) JB. f. 1886, 1120.

sechsgliederigen, aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden, von neun Bindungen zusammengehaltenen Kern enthält; nach der Anzahl der Stickstoffatome im Kern unterscheidet man dann „*Monazine*“, „*Diazine*“, „*Triazine*“ u. s. w.; demnach sind Pyridin, Chinolin u. s. w. Monazine. Die Diazine zerfallen in drei Classen; je nachdem die Stickstoffatome zu einander in Para-, Meta- oder Orthostellung stehen, werden sie „*Piazine*“, „*Miazine*“ oder „*Oiazine*“ bezeichnet. Die von diesen Muttersubstanzen abgeleiteten Verbindungen, welche einen mit dem Stickstoffkern verbundenen Benzolkern enthalten, werden mit der Vorsilbe „*Phen*“ bezeichnet, z. B. *Phenpiazin* (früher *Chinoxalin*), *Phenmiazin* (Weddige's Chinazolin) *α-Phenoiazin* (*Cinnolin*); wenn die beiden Stickstoffatome des Phenoiazins in der *β*-Stellung der Naphtalinreihe stehen, wird *β-Phenoiazin* gesagt. Mit den angeführten Bezeichnungen läſst sich auch leicht ausdrücken, in welchem Kerne sich Substituenten befinden, z. B. bei *Bromphendioxypiazin*, $\overline{C_{10}H_3Br-N=C(OH)-C(OH)=N}$, und dasselbe System läſst sich noch weiter durchführen, z. B. für $C_{10}H_6-C_2N_2H_2$, Naphtopiazin, $C_{14}H_8-C_2N_2H_2$, Anthrapiazin u. s. w. Der complicirtere stickstoffhaltige Kern muſs zuerst genannt werden: Anthraphenpiazin, $C_{14}H_8-N_2-C_6H_4$, ist demnach ein Anthracenderivat, Phenanthrapiazin, $C_{14}H_{10}-C_2N_2H_2$, ist ein Phenanthrenderivat. Man hat nach den verschiedenen Weisen, in welchen der Diazinkern in einen Naphtalin- oder Anthracenkern eingreift, zwischen *α*- und *β*-Naphto- oder Anthrapiazinen zu unterscheiden. Von einfachen *Triazinen* existiren drei isomere Formen: symmetrisch (*s*), unsymmetrisch (*a*) und benachbart (*v*); von den Phentriazinen sind zwei Formen, *α*- und *β*- möglich. — Für die einen fünfgliederigen Stickstoffkern enthaltenden Verbindungen wird die Benennung „*Azol*“ gewählt. Ein Azol ist jede Verbindung, welche einen fünfgliederigen, aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden, von sieben Bindungen zusammengehaltenen Kern aufweist; demnach ist Azol selbst mit *Pyrrol* identisch; *Phenazol* ist *Indol*. Auch hier hat man *Diazole*, *Triazole* und *Tetrazole* zu unterscheiden; bei den Diazolen ferner, wenn die zweiwerthige Gruppe stets als NH zugegen ist, *Oiazole* und *Miazole* zu unterscheiden;

norr's Pyrazolverbindungen sind Oiazole. Von den Phenylen-lerivaten sind *Phenoiazole* und *Phenmiazole* zu unterscheiden; lie ersten sind von E. Fischer und Tafel als Indazole und sindazole beschrieben und werden jetzt Phenoiazol und Phenisoi-azol genannt. — Von Triazolen und Tetrazolen sind resp. vier und zwei möglich. Ein Triazolkern findet sich in mehreren Ver-bindungen [1]). Auch wenn aufser Stickstoff noch Sauerstoff oder Schwefel in dem Kern enthalten ist, läfst sich dasselbe System anwenden; ein *Azoxin* ist eine solche Verbindung, welche einen sechsgliederigen, aus einem Stickstoff-, einem Sauerstoff- und vier Kohlenstoffatomen bestehenden, von acht Bindungen zu-sammengehaltenen Kern enthält; entsprechende Schwefelver-bindungen werden *Azthine* bezeichnet; man unterscheidet analog, wie oben erwähnt, *Pasoxine*, *Masoxine* und *Oazoxine*; ent-prechende fünfgliederige Kerne werden *Azoxole* und *Azthiole* der *Azthionole* genannt; hier hat man *Masoxole* und *Oazoxole* u unterscheiden. Widman macht schliefslich einige Bemer-ungen zur Nomenclatur der *Oxyderivate* der fraglichen Verbin-ungen; gewöhnlich unterscheidet man drei Classen von Oxy-erbindungen; a) solche, die wirkliche Hydroxylderivate sind;) solche, die CO-Gruppen mit Kohlenstoffatomen verbunden ent-alten, und c) solche, die CO-Gruppen mit einer oder zwei H-Gruppen enthalten; die zwei ersten Classen werden *Oxy-* nd *Keto*verbindungen genannt. Für das dritte wendet man bald ie Benennung Oxy-, bald Keto- an; um allen Schwierigkeiten u entgehen, schlägt Widman vor, in diesem Falle die Be-eichnung *Aci*gruppe zu wählen, z. B. $C_6H_4-N=C(OH)-C(OH)=N$, *Phendioxypiazin*, $C_6H_4-NH-CO-CO-NH$, *Phendiacipiazin*.

Victor Meyer [2]) bemerkt in einem Aufsatz über *Thiophene* *und aromatische Verbindungen*, dafs man, nachdem das *Thiophen* von Ihm und das *Pentathiophen* von Krekeler entdeckt worden eien, nicht mehr die aromatischen Verbindungen als solche,

[1]) JB. f. 1885, 1093. — [2]) Naturwiss. Rundschau 3, 17, 1888; Chem. Centr. 1888, 142 (Ausz.).

welche einen geschlossenen Kohlenstoffring von sechs Kohlenstoffatomen enthalten, in zutreffender Weise definiren könne; diese Definition steht und fällt mit den gegenwärtigen theoretischen Ansichten. Daher ist es richtiger, den Unterschied zwischen fetten und aromatischen Verbindungen auf das chemische Verhalten zu gründen; als aromatische Stammverbindungen werden dann diejenigen bezeichnet, welche die vier bekannten Benzolreactionen zeigen, indem sie durch Salpetersäure nitrirt, durch Schwefelsäure sulfonirt, durch Brom unter Bildung unbeständiger Additionsproducte in höchst beständige Substitutionsproducte und durch organische Säurechloride bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Ketone umgewandelt werden; Thiophen zeigt diese Reactionen, die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe zeigen sie aber nicht.

F. Krantz[1]) theilte *krystallographische Untersuchungen von Nitrolaminbasen* und verwandten Körpern mit. — *Amylennitrosat*, $C_5H_{10}N_2O_4$, Schmelzpunkt 96 bis 97°, ist monoklinisch; 0,97700:1 : 1,4485; $ac = 83° 32'$. — *Amylennitrolanilin*, $C_{11}H_{16}N_2O$, Schmelzpunkt 140 bis 141°, ist rhombisch; 0,79758:1:0,72956. — *Amylennitrolanilinchlorhydrat*, $C_{11}H_{16}N_2O . HCl$, ist monoklin; 1,5685 : 1 : 0,73562; $ac = 46° 12'$. — *Amylennitrolanilinnitrosit*, $C_{11}H_{15}N_3O_2$, Schmelzpunkt 127 bis 128°, ist rhombisch; 0,88781 : 1 : 0,68322. — *Amylennitrol-p-toluidin*, $C_{12}H_{18}N_2O$, vom Schmelzpunkt 111 bis 112°, ist monoklin; 1,8942 : 1 : 2,4290; $ac = 47° 19'$; das *Chlorhydrat* dieser Verbindung gleichfalls; 0,58911 : 1 : 0,35227; $ac = 63° 11'$; das *Nitrosoderivat* derselben Verbindung, $C_{12}H_{17}N_3O_2$, vom Schmelzpunkt 147 bis 148°, dagegen rhombisch; 0,96746:1:0,68472. — Das *Chlorhydrat des Amylennitrol-o-toluidins* ist monoklinisch; 1,0891 : 1 : 1,6546; $ac = 71° 54'$; ebenso das *Nitrosoderivat* derselben Verbindung, vom Schmelzpunkt 149 bis 150°; 0,66468 : 1 : 0,59856; $ac = 51° 24'$. — *Amylennitrolpiperidin*, $C_{10}H_{20}N_2O$, Schmelzpunkt 95 bis 96°, ist triklinisch; 0,68807 : 1 : 1,0472; $ac = 110° 49' 20''$; $bc = 134° 1' 20''$; $ab = 71° 37' 40''$. — Das monokline *Terpinennitrolmethylamin*, $C_{10}H_{15}(NOH)(NHCH_3)$, schmilzt bei 141°; 0,88188:1:0,42918; $ac = 70° 55'$. — *Terpinen-*

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 14, 456.

nitroläthylamin, vom Schmelzpunkt 130 bis 131°, ist monoklin; 1,0618 : 1 : 0,44658; $ac = 71° 49'$. — Auch *Terpinennitrolamylamin*, Schmelzpunkt 118 bis 119° ($a:c = 1:0,43796$; $ac = 73° 54'$), sowie *Terpinennitrolpiperidin*, $C_{10}H_{16}NONC_5H_{10}$, Schmelzpunkt 153 bis 154° (1,1323 : 1 : 1,934; $ac = 64° 45,5'$) sind monoklin.

L. Duparc[1]) untersuchte die *Krystallformen einiger organischen Verbindungen*. — *Methylacetanilid*, $C_6H_5N(CH_3, C_2H_3O)$, krystallisirt rhombisch, $a:b:c = 2,530:1:2,149$; *Acetyldiphenylamin*, $(C_6H_5)_2N(C_2H_3O)$, ebenfalls rhombisch, $a:b:c = 1,277:1:2,7917$; *Propylacetanilid*, $C_6H_5N(C_3H_5)(C_2H_3O)$, monoklinisch, $a:b:c = 1,32641 : 1 : ?$. $ac = 101° 56'$; *Naphtalsäure-Aethyläther*, $C_{10}H_6(CO_2 . C_2H_5)_2$, monoklinisch, 1,05744 : 1 : 3,07675, $ac = 90°$; *Methylphtalimidin*, $C_6H_4-C=N(CH_3)-O-CH_3$, monoklinisch, 1,07441 : 1 : ?, $ac = 114° 40'$; *Allylchinolinjodid*, $C_9H_7N(C_3H_6)J$, monoklin, 2,2653 : 1 : ?, $ac = 114° 37'$; *Aethyldichlorphtalsäure-Aethyläther*, $C_{12}H_{12}O_4Cl_2$, monoklin, 0,77807 : 1 : 1,02905, $ac = 96° 5'$; endlich *δ-Dichlornaphtalintetrachlorid*, $C_{10}H_6Cl_2 . Cl_4$, triklinisch, 0,88072 : 1 : 1,12164; $bc = 93° 15'$, $ac = 115° 2'$, $ab = 119° 20'$.

A. Fock[2]) hat *krystallographisch-chemische Untersuchungen* veröffentlicht. *Tertiäres m-Mononitrobenzylamin*, $(C_6H_4NO_2CH_2)_3N$, Schmelzpunkt 162°, monoklinisch; $a:b:c = 0,9056 : 1 : 1,0077$, $ac = 68° 30'$; Auslöschungsrichtung auf der Symmetrieebene 5 bis 6° gegen die Verticalaxe im stumpfen Winkel ac geneigt. — *Pentamethylanilin*, $C_6(CH_3)_5NH_2$, Schmelzpunkt 151 bis 152°, monoklinisch; $a:b:c = 0,8869 : 1 : 1,1012$, $ac = 84° 22'$; vielleicht krystallisirt die Verbindung triklinisch, die optische Untersuchung ist aber nicht ausführbar. Die Formen sind den rhombischen des Benzols nahe verwandt. — *Cyanurchlorid*, $C_3N_3Cl_3$, Schmelzpunkt 146°, monoklinisch, $a:b:c = 1,0176:1:1,5010$, $ac = 83° 50'$; die optische Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene; erste Mittellinie nur wenig zur Normalen der Fläche (101) geneigt, $2E = 28° 0'$. — *Isodimethylcyanursäure*, $C_3N_3O_3H(CH_3)_2$, Schmelzpunkt 222°, monoklinisch; die Axenelemente sind nicht bestimmbar; die optische Axenebene fällt mit der Symmetrieebene

[1]) Arch. phys. nat. [3] 20, 410. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 14, 49.

zusammen; erste Mittellinie ist fast senkrecht zur Bas[is], scheinbarer Axenwinkel circa 80°. — *Isodiäthylcyanursäure*, $C_3N_3O_3H(C_2H_5)_2$, Schmelzpunkt 173°, hexagonal, rhomboëdrisch-tetartoëdrisch; $a:c = 1:0,8675$; die optische Untersuchung ist nicht durchführbar. — *Normales Trimethylcyanurat*, $C_3N_3(OCH_3)_3$, Schmelzpunkt 135°, rhombisch, dem hexagonalen System nahestehend (Prismenwinkel 59,5 bis 60,5°); die Axenebene mit (010), die erste Mittellinie mit der Axe c zusammenfallend; der Axenwinkel ist sehr klein, $2E = 14°45'$. Die Formen dieser Verbindungen stimmen mit denen des hexagonalen Trimethylsulfocyanurats annähernd überein. Fock schliefst daraus, dafs der Sulfoverbindung die Constitution des normalen Cyanursäureäthers zukommt und dafs Schwefel und Sauerstoff in organischen Verbindungen einander isomorph vertreten können. — *Trimethylisocyanurat*, $C_3O_3N_3(CH_3)_3$, Schmelzpunkt 176°, monoklinisch; $a:b:c = 1,1606:1:0,6092:ac = 69°34'$; die optische Untersuchung liefs sich nicht durchführen. — *Isotriäthylcyanurat*, $C_3N_3O_3(C_2H_5)_3$, rhombisch; $a:b:c = 0,9719:1:0,9325$; die optische Axenebene mit (001), die erste Mittellinie mit Axe b zusammenfallend, $2E =$ circa 60°. — *Normales Trimethylsulfocyanurat*, $C_3N_3(SCH_3)_3$, Schmelzpunkt 189°, hexagonal; da nur (0001) und $(10\bar{1}0)$ beobachtet wurden, waren die Axenelemente nicht bestimmbar. — *Bromwasserstoffsaures Glycosamin*, $C_6H_{13}NO_5 . HBr$, monoklin; $a:b:c = 1,5889:1:0,7786$; $ac = 85°30'$; isomorph mit der Chlorwasserstoffverbindung; optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene, die erste Mittellinie fällt in diese und ist nur wenig gegen die normale zu (100) geneigt. — *Benzenylamidoxim*, $C_6H_5{-}C(NOH)(NH_2)$, Schmelzpunkt 79 bis 80°, monoklinisch; $a:b:c = 2,5023:1:1,0774$; $ac = 89°36'$; die optische Axenebene fällt mit der Symmetrieebene zusammen. — *Benzenylamidoximbenzyläther*, $C_6H_5C(NOCH_2C_6H_5, NH_2)$, monoklinisch; $a:b:c = 0,8546:1:0,2620$, $ac = 82°19'$. Die optische Untersuchung war undurchführbar. — *Kreosolcarbonsäure-Methyläther*, $C_6H_2(CH_3, OCH_3, OH, COOCH_3)$, vom Schmelzpunkt 92°, ist rhombisch; $a:b:c = 0,5285:1:0,7334$; die optische Untersuchung war undurchführbar. — *p-Xylorcin*, $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$, 1:4:3:5,

quadratisch; $a : c = 1 : 1,6302$. Die Messungen liefsen sich nur annähernd durchführen. — *m-Xylorcin*, $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$, 1:3:4:6, Schmelzpunkt 125°, monoklin; $a:b:c = 1,7237:1:?$, $ac = 38° 21'$; nur Basis und Prisma wurden beobachtet. — *Pyrrylmethylpinakon*, $C_{12}H_{16}N_2O_2 . 2H_2O$, Schmelzpunkt 98°, monoklinisch; $a : b : c = 0,5029 : 1 : 0,3984$, $ac = 64° 44'$. Die optische Untersuchung war nicht durchführbar.

B. Hecht[1]) hat *krystallographisch-optische Untersuchungen* einiger künstlich dargestellter Substanzen ausgeführt. — *Essigsaures Benzylamidin*, $[C_6H_5-C(NH_2)(NH)]C_2H_4O_2 . H_2O$, krystallisirt monoklinisch; 1,009 : 1 : ?, $ac = 120° 13'$. — *Salpetrigsaures Benzenylamidin*, $C_6H_5C(NH_2,NH).HNO_2 . H_2O$, monoklinisch oder rhombisch; 3,467 : 1 : 3,425, $ac = 94° 32'$. — *Saures oxalsaures Aethoxyläthylamin*, $N[OC_2H_5, C_2H_5, H_3] . C_2H_2O_4$, Schmelzpunkt 112°, triklinisch; 0,668 : 1 : 0,313, $bc = 109° 51'$, $ac = 114° 31'$, $ab = 77° 27'$. — *Dipropylcarbinolaminplatinchlorid*, $[(C_3H_7)_2CHNH_2 . HCl]_2PtCl_4$, monoklinisch; 1,824 : 1 : 1,993, $ac = 105° 54'$. — *β-Methylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5-C(NOH, OCH_3)$, Schmelzpunkt 100,5°, tesseral, parallelflächig hemiëdrisch. — *β-Dibenzhydroxamsäure-Methyläther*, $[C_6H_5C(NO-COC_6H_5, OCH_3)]$, Schmelzpunkt 55,3°, triklinisch; 1,6108 : 1 : 0,7226, $bc = 115° 24'$, $ac = 112° 41'$, $ab = 76° 10'$. — *β-Dibenzhydroxamsäure-Propyläther*, Schmelzpunkt 50,3°, triklinisch; 1,9767 : 1 : 0,7758, $bc = 90° 52'$, $ac = 98° 8'$, $ab = 84° 33'$. — *α-Propylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5C(NOH, OC_3H_7)$, Schmelzpunkt 33,3°, monoklinisch; 2,090 : 1 : 2,133. — *β-Propylbenzhydroxamsäure*, Schmelzpunkt 47,5 bis 48°, triklinisch. — *Di-m-toluylhydroxamsäure*, $C_6H_4(CH_3)-C[NO-CO-C_6H_4(CH_3), OH]$, Schmelzpunkt 95,5 bis 95,7°, monoklinisch; 0,8201 : 1,3871, $ac = 108° 45'$. — *Mono-m-toluylhydroxamsäure*, Schmelzpunkt 119 bis 120°, rhombisch, 0,5381 : 1 : 0,2908.

J. Bechold[2]) untersuchte verschiedene *organische Körper krystallographisch*. *Diphenylacetylamin*, $(C_6H_5)_2N(C_2H_3O)$, kry-

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 14, 324. — [2]) Daselbst, S. 447; Chem. Centr. 1888, 1257 (Ausz.).

stallisirt rhombisch, 0,7836 : 1 : 2,1943. — *Dinitro-m-xylolsulfon-saures Blei*, $\{[C_6H-CH_3-(NO_2)_2-SO_3-CH_3]_2Pb\}_2 . 9H_2O$, ebenfalls rhombisch, 0,61214 : 1 : 1,76458. — *Dinitro-m-xylolsulfonsaures Kupfer* krystallisirt monoklinisch mit $2^1/_2$ Mol. Wasser, *ac* annähernd gleich 114°. — *Mononitro-m-xylolsulfonsaures Kupfer*, $(C_6H_2-CH_3NO_2SO_3-CH_3)_2Cu . 6H_2O$, ist monoklin; 3,83900 : 1 : 1,78854, $ac = 109^0\,9'$. — Von den *Salzen der Mononitro-m-xylolsulfonsäure* von der allgemeinen Formel $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3\overset{I}{R}$ oder $[C_6H_2(CH_3)_2NO_2-SO_3]_2\overset{II}{R}$, mit wechselndem Wassergehalt enthält das *Kalium*salz $^1/_2H_2O$ und ist wahrscheinlich rhombisch, das *Natrium*salz $1H_2O$ und ist wahrscheinlich monoklinisch; das *Calcium*salz ist krystallographisch nicht bestimmbar; das *Baryum*salz wahrscheinlich rhombisch; das *Zink*salz enthält $5^1/_2H_2O$ und ist monoklin; 3,04600 : 1 : 1,54418, $ac = 102^0\,27'$; das *Kupfer*salz ist rhombisch, 0,45128 : 1 : 0,36306, mit $2H_2O$, das *Silber*salz vermuthlich rhombisch mit $^1/_2H_2O$; das *Blei*salz vermuthlich rhombisch. Das *Natrium*salz zeigte die von Lehmann beschriebenen Bewegungserscheinungen, die der Krystallbildung vorausgehen, sehr gut.

L. Münzing[1]) theilte *krystallographische Notizen* mit. — *Imidosulfonsaures Ammonium*, $H-N=(SO_3NH_4)_2$, ist monoklin; $a:b:c = 1,6443:1:0,9672$, $ac = 87^0\,15'$; *imidosulfonsaures Kalium*, $H-N=(SO_3K)_2$, gleichfalls monoklinisch, $a:b:c = 1,6555:1:0,9573$, $ac = 86^0\,31'$, isomorph mit dem Ammoniumsalz. — *Azoopianphenylhydrazid* (*Amidohemipinphenylhydrazid*), $(CH_3O)_2=C_6H\equiv[-CO-N(C_6H_5)-N=C-NH]$, ist quadratisch; $ac = 1 : 0,5947$. — *Saures chromsaures Natron*, $Na_2Cr_2O_7 . 2H_2O$, erscheint monoklin; $a : b : c = 0,5789 : 1 : 1,1764$, $ac = 85^0\,11'$. Die optische Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene und circa 5° gegen *c* im stumpfen Winkel *ac* geneigt; die erste Mittellinie liegt in der Symmetrieebene; $2E = 83^0\,0'$; $2V = 74^0\,24'$.

J. Kablukow[2]) zeigte in einer Abhandlung über die Gesetzmäfsigkeit, nach der die *Atomanlagerung bei den directen Additions-*

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 14, 62; Chem. Centr. 1888, 540 (Ausz.). — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 179.

eactionen vor sich geht, dafs die zuerst von Markownikow[1]) estgestellte Gesetzmäfsigkeit, nach welcher, bei der Verbindung er Elemente der Halogenwasserstoffsäuren mit den ungesättigten ohlenwasserstoffen, das Halogen sich an das am wenigsten ydrogenisirte Kohlenstoffatom anlagert, sich aus den thermohemischen Daten erklären läfst. Die *Bildungswärme* der tertiären *lkohole* und deren Haloïdhydrine ist gröfser als die der priären und secundären; das Halogen lagert sich also an das am enigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom, weil dabei gröfsere ärmeentwickelung stattfindet, als wenn die Anlagerung an ein ydrogenisirtes Kohlenstoffatom eintreten würde. — Aus *Propylen* nd unterchloriger Säure entstehen bei Addition beide isomere ropylenchlorhydrine gleichzeitig, weil der Unterschied in ihren ildungswärmen sehr gering ist. Für den Additionsverlauf der nterchlorigsäure zu ungesättigten Verbindungen läfst sich noch eine Gesetzmäfsigkeit nachweisen; dagegen gilt für die Anlageung der Elemente der Haloïdwasserstoffsäuren an die organischen xyde dasselbe Gesetz wie das für die ungesättigte Kohlenwasseroffe geltende.

A. Haller[2]) theilte Untersuchungen mit über den Einflufs ewisser *negativer Radicale* auf die Functionen einiger Gruppen. eine Bemerkungen sind durch V. Meyer's früher erwähnte bhandlung[3]) veranlafst, indem Er das Programm für Seine seit nigen Jahren fortgesetzten Arbeiten in dieser Richtung entwickelt. ie von Haller früher gefundene Gesetzmäfsigkeit[4]), wonach die inführung des Cyanradicals in die CH_2-Gruppe, welche sich vischen zwei Carboxylgruppen oder zwischen CO und Carboxyl efindet, dem Molekül saure Eigenschaften ertheilt, ist auch für lche Körper zutreffend, die eine Methylengruppe enthalten, elche Wasserstoff gegen das Natrium des Natriumalkoholats austauschen vermag. In dem *Cyanacetophenon*, C_6H_5–CO–CH_2CN[5]), fst der Wasserstoff der zwischen Carbonat und Cyan gebundenen ethylengruppe sich durch Metall ersetzen; ebenso läfst sich im

[1]) Vgl. die JB. f. 1881, 657 citirte Abhandlung. — [2]) Bull. soc. chim.] 49, 31. — [3]) Vgl. JB. f. 1887, 620 und 621. — [4]) JB. f. 1887, 1601. — Daselbst, S. 1433.

Cyanessigester der Wasserstoff der zwischen CN und $CO_2C_2H_5$ gebundenen Methylengruppe durch Natrium ersetzen; wird die dabei entstandene Natriumverbindung mit Säurechloriden behandelt, so entstehen höhere Homologen der Acetyl- und Benzoylcyanessigsäure, welche gut krystallisirende Salze liefern; mit Monochloressigsäure giebt die erwähnte Natriumverbindung eine wahrscheinlich aus *Cyanbernsteinsäureäther* bestehende, krystallinische Verbindung. — Da der *Campher* die Eigenschaft besitzt, Wasserstoff gegen Natrium sowie gegen Carboxyl und Cyan auszutauschen, und da die dadurch entstandenen Derivate mit Verbindungen wie Benzoylessigsäure und Cyanacetophenon Analogie zeigen, giebt Haller dem Campher die Formel $C_8H_{14}(-CH_2-CO-)$ und seinem Natriumderivat die folgende $C_8H_{14}(-CHNa-CO-)$; um diese Ansicht zu bestätigen, wollte Er Natrium auf solche Moleküle einwirken lassen, die eine analoge Gruppirung enthalten, und dann weiter das Natrium durch Cyan ersetzen; zu einem solchen Versuch waren *Desoxybenzoïn*, $C_6H_5-CO-CH_2-C_6H_5$ und *Phenylessigester*, $C_6H_5-CH_2-CO_2C_2H_5$, geeignet. V. Meyer[1]) hat indeſs gezeigt, daſs die erstgenannte Verbindung ein Natriumderivat giebt, während der Diphenylessigester Ihm kein Natriumderivat lieferte. Haller fand jedoch, daſs bei directer Einwirkung von Natrium auf den Aether sich das Metall bei gelinder Erwärmung löst. — Das *Bleisalz* der *Säure* $C_{11}H_{18}O_4$, welche sich unter den von Cyancampher derivirten Producten findet und der die Formel $CO_2H-CH_2-C_8H_{14}-CO_2H$ beigelegt werden kann, wird beim Erhitzen im Sandbade in Campher, Kohlensäure und Bleioxyd zersetzt; die Stellung der Gruppen CH_2-CO_2H und CO_2H darin ist analog wie in der *Phenylessigsäure*, $CO_2H-CH_2-C_6H_4-CO_2H$, deren *Bleisalz* sich beim Erhitzen, wie ein Versuch zeigte, ebenfalls in Kohlensäure und eine röthliche, unter 200° siedende Flüssigkeit zersetzte; die letztgenannte wird näher untersucht werden. Aus den Untersuchungen Haller's und Arth's[2]) über die Einwirkung von Natrium auf Succinimidoëssigester folgt, daſs die Einschaltung eines Stickstoffatoms zwischen die Carbonyl-

[1]) JB. f. 1887, 620. — [2]) JB. f. 1887, 1605.

und das Methylen die Einwirkung der ersteren auf das nicht verhindert. Gabriel's Untersuchungen [1]) über *alimid* und *Homo-o-phtalonitril* haben gezeigt, dafs chaltung von Kohlenstoff zwischen CH_2 und CO oder CN e Substitution des Methylenwasserstoffes durch Natrium rt. Wenn in den Aldehyden oder Ketonen eine Aldehydtongruppe mit einem oder zwei negativen Radicalen verist, ist das Molekül fähig, sich mit Wasser zu verbinden, it hydroxylirte Derivate zu bilden, z. B. Chloral, Glyoxyl-Mesoxalsäure etc. Der Einflufs der *negativen Radicale* ch auch auf andere Weise: z. B. hat Engel [2]) nachgedafs Chloralhydrat sich gegen Poirier's Blau CLB wie basische Säure verhält. — Da es von Interesse war, zu hen, ob gewisse *Verbindungen der Fettreihe*, welche Radicale in der Nähe einer Alkoholgruppe enthalten, aure Eigenschaften besitzen, untersuchte Haller verie solche Verbindungen; der *Trichlormilchsäure-Aethyläther*, H($-OH, -CO_2C_2H_5$), läfst sich, wie bekannt, in Alkalien sen; er reagirt sauer gegen Lackmus, reducirt Fehling'sung und ammoniakalische Silberlösung und zeigt demsselbe Verhalten, wie die Körper, welche die Gruppirung HOH– enthalten; das aus dem Ester und Acetylchlorid ie Acetylderivat, $CCl_3-CH(-OC_2H_3O, -CO_2C_2H_5)$, zeigt ieser Reactionen und ist in Alkalien vollständig unlöslich. ctor Meyer [3]) hat über die *negative Natur organischer e* und die Frage der *Existenz wahrer Nitrokörper* einige Bemerkungen gemacht [4]). Während im Desoxybenzoïn Methylwasserstoff durch Alkyle ersetzbar ist, lassen sich ylcyanid entweder zwei Methylenwasserstoffatome ersetzen, as Cyanid stellt dem Eintritt eines zweiten Radicales nüberwindlichen Widerstand entgegen; es findet demnach icht vollständig zutreffende Analogie statt. Zwischen und *Acetessigester* einerseits, *Desoxybenzoïn* und *Benzyl-*

3. f. 1887, 2038 f. — [2]) JB. f. 1886, 1896. — [3]) Ber. 1888, 1291. — B. f. 1887, 620 u. 621.

cyanid andererseits findet sich aufser grofser Analogie auch eine charakteristische Verschiedenheit, indem die Natriumverbindungen der zwei letztgenannten Verbindungen nicht isolirbar sind. *Desoxybenzoïn* liefert mit alkoholischem Natriumäthyl eine röthliche Masse, die gegenüber organischen Halogenverbindungen ganz wie die hypothetische Substanz C_6H_5–CO–CHNa–C_6H_5 reagirt, welche letztere sich jedoch nicht isoliren läfst. Natrium wirkt fast nicht auf Desoxybenzoïn in Aether- oder Benzollösungen. — *Benzylcyanid*, mit gepulvertem, festem Aetznatron und Alkylhaloïden erwärmt, liefert seine Homologe; auch kann beim Desoxybenzoïn das Natriumäthylat durch eine wässerig-alkoholische Alkalilösung ersetzt werden. — *Monochloressigäther* reagirt mit Desoxybenzoïn unregelmäfsig und verschieden von Brom- und Jodessigäther, indem diese in völlig glatter Weise reagiren, wobei der Rest CH_2–$COOC_2H_5$ in Desoxybenzoïn eingeführt wird. Mit *salpetriger Säure* werden Desoxybenzoïn und Benzylcyanid in ihre Isonitrosoderivate übergeführt, *Methyldesoxybenzoïn* wird dagegen unter Bildung von *Benzoësäure* und *Acetophenonoxim* zersetzt, wobei die von V. Meyer und Ceresole gegebene Regel [1]) bestätigt wird. *Phenylirtes Benzylcyanid* liefert bei Nitrosirung nicht die Verbindung $(C_6H_5)_2$=C(NO)–CN, sondern einen wohl krystallisirenden Körper von demselben Stickstoffgehalt, wie das Ausgangsmaterial, welcher wahrscheinlich mit dem von Anschütz und Romig [2]) entdeckten Polymeren des Diphenylessigsäurenitrils identisch ist. Dadurch zeigt sich von Neuem die unüberwindliche Abneigung der Natur gegen die Bildung *wahrer Nitrosokörper* (d. h. solcher Verbindungen, welche NO direct an Kohlenstoff gebunden halten); eine grofse Anzahl der früher als Nitrosokörper aufgefafsten Verbindungen sind als Isonitrosoverbindungen erkannt worden; nur die *Pseudonitrole* sind noch als solche anerkannt; doch weist Meyer darauf hin, dafs die Pseudonitrole vielleicht *Salpetersäureester des Acetoxims*, $(CH_3)_2$=C=N–O–NO_2, sind [3]), und demnach auch aus der Reihe der Nitrosokörper zu streichen sind.

[1]) JB. f. 1882, 451. — [2]) JB. f. 1886, 675. — [3]) Vgl. Scholl, dieser JB.: Azoverbindungen (Ketoxime).

Derselbe und L. Oelkers[1]) untersuchten vom gleichen
;esichtspunkte aus das *Desoxybenzoïn*. Zur Darstellung dieser
'erbindung wird Zinin's[2]) Methode empfohlen; die Ausbeute
ängt sehr von den Reactionsbedingungen ab, welche eingehender
rwähnt werden. Je 20 g Benzoïn, aus Bittermandelöl und Cyan-
alium dargestellt, 60 g 75 procentiger Alkohol und 10 g granu-
rtes Zink werden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben im
Vasserbade erhitzt, die heifse Flüssigkeit mit 20 g 80 procentigem,
it Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol versetzt und zwei bis
rei Stunden gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz
on Wasser ein Oel abscheidet, und die darüber stehende Wasser-
hicht bei kurzem Erwärmen im Wasserbade klar erscheint;
igen sich beim Wasserzusatz weifse Flocken von unverändertem
enzoïn, so ist etwas mit Chlorwasserstoff gesättigter Alkohol
zufügen und weiter zu erhitzen. — Nach beendigter Reduction
ird 10 g chlorwasserstoffhaltiger Alkohol eingetragen, worauf die
lüssigkeit zur Hälfte eingedampft und von unverändertem Zink
bgegossen wird; durch heifses Wasser wird dann das Desoxy-
enzoïn ausgefällt, während das abgegossene Wasser *Hydrobenzoïn*
Lösung hält, welches beim Erkalten sich ausscheidet. Durch
bkühlen mit Wasser erstarrt das Desoxybenzoïn. 20 g Benzoïn
eferte 18 g Desoxybenzoïn, welches nach Abpressen zwischen
iltrirpapier in Portionen zu je 10 g aus kleinen Retorten
estillirt, wieder abgeprefst und mehrfach aus Alkohol um-
rystallisirt, ein völlig reines Product liefert, dessen Schmelz-
unkt 60° und Siedepunkt 313 bis 315° (corr. 320 bis 322°) ist.
ie Ausbeute an reinem Product war 60 Proc. des angewandten
enzoïns. Der Wasserstoff im Desoxybenzoïn läfst sich nicht direct
rch Natrium ersetzen; Natriumäthylat bildet mit Desoxybenzoïn
ne dunkelrothe Masse, aus welcher, wie oben erwähnt, ein
atriumdesoxybenzoïn sich nicht isoliren läfst. Zur Einführung
n Alkylgruppen in Desoxybenzoïn wird die abgewogene Natrium-
enge mit dem zehnfachen Gewicht absoluten Alkohols übergossen;
ch beendigter Einwirkung, wobei etwas Natrium ungelöst bleibt,

[1]) Ber. 1888, 1295. — [2]) JB. f. 1861, 406.

wird die berechnete Menge von fein zerriebenem Desoxybenzoïn auf einmal hinzugefügt und das Ganze ca. 2 Minuten im Wasserbade erwärmt, bis eine homogene, braunrothe Lösung entstanden ist; diese ist nach dem Erkalten mit Halogenalkyl zu versetzen und dann im Wasserbade ca. 15 Minuten lang zu erhitzen. Mit Methyljodid wird daraus unter lebhafter Reaction *Methyldesoxybenzoïn*, $C_6H_5-CO-CH(CH_3)-C_6H_5$, gebildet, welches durch Wasser ausgefällt und durch Ausziehen mit Aether, Trocknen über Chlorcalcium und Destillation gereinigt, bei 310 bis 311° (corr. 317,5 bis 318,5°) unzersetzt siedet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 53° schmelzen, während Desoxybenzoïn in grofsen Tafeln krystallisirt; sonst sind diese Verbindungen einander ganz ähnlich, können aber durch die Verschiedenheit ihrer Oxime unterschieden werden, indem *Desoxybenzoïnoxim*, $C_6H_5-CH_2-C(NOH)-C_6H_5$, bei 98°, *Methyldesoxybenzoïnoxim*, $C_6H_5-CH(CH_3)-C(NOH)-C_6H_5$, bei 120° schmilzt; beide Oxime krystallisiren in durchsichtigen, prismatischen Nadeln. — *Aethyldesoxybenzoïn* bildet lange, feine Nadeln, welche bei 58° schmelzen und bei 314 bis 315° (corr. 323 bis 324°) sieden. Das *Aethyldesoxybenzoïnoxim* schmilzt bei 129 bis 130° und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. — *Isobutyldesoxybenzoïn*, $C_6H_5-CH(C_4H_9)-CO-C_6H_5$, aus Isobutylbromid dargestellt, ist im Alkohol etwas weniger löslich als die Methyl- und Aethylverbindung, krystallisirt in kurzen Nadeln, schmilzt bei 78° und siedet bei 322 bis 323° (corr. 329,5 bis 330,5°). Das entsprechende *Oxim* krystallisirt in länglichen Prismen und schmilzt bei 118°. Die Darstellung der Oxime der Desoxybenzoïne erfordert um so mehr Zeit, je höher ihr Molekulargewicht ist; so bildet sich das Oxim der Isobutylverbindung erst nach mehrtägigem Erhitzen im Wasserbade und öfters erneutem Zusatz von Hydroxylamin. Das benzylirte Desoxybenzoïn (s. unten) wird durch salzsaures Hydroxylamin und Alkohol, unter Zusatz von etwas Salzsäure, oximirt. — *Benzyldesoxybenzoïn*, $C_6H_5-CO-CHC_7H_7-C_6H_5$, aus Benzylchlorid dargestellt, ist äufserst schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in heifsem Alkohol und krystallisirt in feinen, kurzen Nadeln, die bei 120° schmelzen. Sein nach Obigem bereitetes *Oxim* bildet

silberglänzende Nadeln, die bei 208° schmelzen. — Meyer und Oelkers haben ferner eingehende Versuche, beide Wasserstoffatome der Methylengruppe im *Desoxybenzoïn* durch Alkylreste zu ersetzen, angestellt; das Ergebniſs der in der Originalabhandlung ausführlich besprochenen Versuche ist ein durchaus *negatives*. *Isonitrosodesoxybenzoïn*, $C_6H_5-C{=}NOH-CO-C_6H_5$, wurde bereitet, indem aus Natriumnitrit und Schwefelsäure dargestellte salpetrige Säure im langsamen Strom durch Natriumdesoxybenzoïn geleitet wurde; aus dem nach lebhafter Einwirkung zurückbleibenden Reactionsproducte wird durch Wasser ein zähes, dunkelbraunes Oel ausgefällt; dieses wird in verdünnter Natronlauge (mit intensiv gelber Farbe) gelöst, die Lösung zur Entfernung von etwas Desoxybenzoïn mit Aether ausgeschüttelt und dann das Reactionsproduct mit Salzsäure in Freiheit gesetzt sowie in Aether gelöst; der Aetherauszug endlich mit Sodalösung gewaschen, um Benzoësäure zu entfernen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein gelbliches Oel, welches wieder in derselben Weise gereinigt wird. Das so gewonnene Reactionsproduct bildet eine gelbliche Krystallmasse, die nach dem Abpressen und oftmaligem Umkrystallisiren aus sehr verdünntem, heiſsem Alkohol völlig rein erscheint. Die Verbindung zeigt danach kleine, farblose, flimmernde Blättchen, die bei 134 bis 135° schmelzen; sie ist identisch mit dem früher von M. Wittenberg und V. Meyer[1]) dargestellten *Benzylmonoxim*. Leichter wird die Verbindung nach der Claisen'schen[2]) Methode dargestellt; zu einer Lösung von 0,12 g Natrium in 3 bis 4 g absolutem Alkohol wurde 1 g Desoxybenzoïn und 0,6 g Amylnitrit unter Kühlung gegeben, wobei hellrothe Färbung eintrat; nach ein bis zwei Tagen wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen, die Lösung mit Aether geschüttelt, angesäuert und abermals mit Aether ausgezogen. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb 0,7 g fast reine Isonitrosoverbindung, die aus Alkohol einmal umkrystallisirt wurde. — *Desoxybenzoïnessigsäure*, $C_6H_5-CH(CH_2COOH)-CO-C_6H_5$, wurde durch Einwirkung von 4 g Monochloressigester auf eine Mischung von 5 g Desoxybenzoïn,

[1]) JB. f. 1883, 988. — [2]) JB. f. 1887, 1397.

0,7 g Natrium und 7 g Alkohol, unter Umschütteln, dargestellt. Nach lebhafter Einwirkung und schliefslich kurzem Erwärmen im Wasserbade wird mit Wasser ein schweres Oel ausgeschieden, welches mit Aether auszuschütteln ist; nach dem Verdunsten des Aethers blieb das Oel zurück, ohne zu erstarren. Es siedete nicht unzersetzt; nach Behandeln mit Kalilauge wurde reichliches, unverändertes Desoxybenzoïn ausgeschieden; beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel eine ölige, nach einiger Zeit erstarrende Substanz aus, die wiederholt gereinigt wurde. Die reine Säure ist in Kalilauge leicht, in Natronlauge weniger leicht löslich. Sie bildet, aus alkalischer Lösung durch Ansäuern gefällt, feine, weifse Nadeln. Aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen, würfelartigen Krystallen, die bei 156° schmelzen. Das *Silbersalz* wird aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Silbernitrat weifs gefällt. Die Ausbeute der Säure ist gering.

Carl Rattner[1]) hat zur Kenntnifs der *negativen Natur organischer Radicale* im Anschlufs an V. Meyer's früher[2]) erwähnte Beobachtungen über Desoxybenzoïn und Benzylcyanid einige Körper ähnlicher Constitution, wie die genannten, auf die Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome durch organische Radicale untersucht. Nachdem *Dibenzylketon*, $C_6H_5-CH_2-CO-CH_2-C_6H_5$, auf gewöhnliche Weise und zur Charakterisirung dieser Verbindung auch das *Dibenzylacetoxim*, $(C_7H_7)_2C-NOH$, nach der von Beckmann[3]) modificirten V. Meyer'schen Methode als etwas gelblich gefärbte, bei 119,5° schmelzende Krystalle dargestellt waren, wurde 1 Mol. Dibenzylketon zu einer Lösung von 2 At. Natrium in der 10fachen Menge absoluten Alkohols gebracht und dann 2 Mol. Benzylchlorid zugesetzt; nach beendigter, zuletzt durch Erhitzen im Wasserbade unterstützter Reaction konnte durch Versetzen mit Wasser eine ölige Masse abgeschieden werden, die zu einem Krystallbrei erstarrte. Aus diesem Gemisch wurden durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol weifse, glänzende Kryställchen, die bei 121,5° schmelzen, erhalten; die Analysen stimmten annähernd auf *dibenzylirtes Dibenzylketon*, $[C_6H_5$

---

[1]) Ber. 1888, 1316. — [2]) JB. f. 1887, 621. — [3]) JB. f. 1886, 670.

-CH(C_7H_7)]$_2$=CO; die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich und kann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden. — *Diphenylessigsäure-Methyläther*, $(C_6H_5)_2CH-COOCH_3$, aus Diphenylessigäther mit Holzgeist und Salzsäure oder aus dem Silbersalz und odmethyl erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in lättchen, die bei 59 bis 60° schmelzen. Mit Natriumäthylat und odmethyl gelang *keine Methylirung* desselben, ebenso wenig wie bei em monophenylirten Aether; auch *Methylmandelsäure-Methyläther*, in methoxylirter Phenylessigester, $C_6H_5.CH(OCH)_3.COOCH_3$, eigte sich nicht reactionsfähig. *p-Xylylencyanid* lieferte mit atriumäthylat und Benzylchlorid nach Reinigung des Reactionsroductes ein Oel, welches nach dem Trocknen im Vacuum über chwefelsäure ein gelblich gefärbtes Harz bildet; dieses besteht us dem *dibenzylirten p-Phenylendiëssigsäurenitril*, C_6H_4=(CH C_7H_7-CN)$_2$, welches durch Kochen mit überschüssiger concenirter Kalilauge *p-phenylendibenzyldiëssigsaures Kali* giebt; die *äure* selbst wird aus dem Kalisalz durch Zersetzung in verdünnter, ässeriger Lösung mit Salzsäure als harzige Masse abgeschieden, elche durch Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser in Calumsalz überführt und aus diesem durch Salzsäure nach wiederolter Reinigung als mikrokrystallinisches, weifses Pulver gewonnen ird. Die Verbindung schmilzt bei 251°, ist unlöslich in Wasser, icht löslich in Alkohol und Chloroform. Das *Baryum*salz bildet ne blätterig-krystallinische Masse. Das *Silber*salz, aus dem mmoniumsalz mit Silbernitrat erhalten, ist ein weifses Pulver, elches sich am Lichte schwärzt. Das *Natrium*salz fällt Kupfertriol grün, Sublimat und Bleizucker weifs und giebt mit Eisenilorid eine dunkelrothe Färbung. — Bei der Darstellung von *ylilencyanid* aus Cyankalium und p-Xylylendibromid wurde ein ebenproduct erhalten, dessen Zusammensetzung annähernd der ormel $C_{14}H_{11}N_2$ entsprach, und welches absolut nicht reactionshig war; über seine Constitutionsformel werden einige Veruthungen ausgesprochen. Im *Isopropylphenylketon*, C_6H_5-CO CH=$(CH_3)_2$, läfst sich der Wasserstoff der Methenylgruppe durch inwirkung von Natriumäthylat und Benzylchlorid nicht er-

setzen. — Durch Einwirkung von Chlorkohlensäure-Methyläther auf Desoxybenzoïn wurde *Phenylbenzoylessigsäure-Methyläther*, C_6H_5 $-CO-CH=(COOCH_3-C_6H_5)$, gebildet; man löst Natrium in vollkommen absolutem Alkohol, nach Abdampfen des letzteren und Erhitzen des Rückstandes im Wasserstoffstrome, im Oelbade auf 200°, wird Desoxybenzoïn in ätherischer Lösung zugefügt und abermals auf 200° erhitzt, bis weifse Nebel auftreten. Das trockene Salz wird dann mit Aether überschichtet und überschüssiges Methylchlorocarbonat hinzugefügt; nach beendigter, zuletzt durch Erwärmen unterstützter Reaction ist durch Wasserzusatz ein Oel auszuscheiden, welches in Aether gelöst und später, nach Waschen mit Wasser im Vacuum, getrocknet wird. Der Aether wird bei der Destillation zersetzt, indem Kohlensäure, etwas Benzoësäure und *Stilben* gebildet werden; das gebildete Stilben enthält eine Spur Desoxybenzoïn. — Wendet man zur Reaction *Aethylchlorocarbonat* an, so bildet sich Stilben in grofsen Mengen während der Reaction. — *Desoxybenzoïncarbonäther* und alkoholisches Kali erstarren in der Kälte nach einigen Tagen zu einer Krystallmasse, aus welcher sich *Desoxybenzoïn*, *Benzoïn* und *Benzhydrol* isoliren liefsen.

E. Knoevenagel[1]) hat ebenfalls Beiträge zur Kenntnifs der *negativen Natur organischer Radicale* geliefert; die Versuche sind im Anschlufs an den oben erwähnten ausgeführt, und deren Resultate schon von V. Meyer in Kürze angedeutet worden. — *Acetonitril* und *Isobuttersäurenitril* lieferten mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid keine benzylirten Nitrile, sondern nur durch Wechselwirkung zwischen den zwei letztgenannten Verbindungen entstandene stickstofffreie Producte; mit metallischem Natrium lieferte Acetonitril in Benzollösung stets *Kyanmethin*. *Eine* Cyangruppe allein ist demnach nicht im Stande, Körpern die typischen Eigenschaften des Acetessig- und Malonsäureësters zu ertheilen. — *Mandelsäurenitril*, das hydroxylirte Benzylcyanid, ist wie Benzoïn nicht befähigt, seinen Methinwasserstoff gegen organische Radicale auszutauschen; das Nitril lieferte mit 2 Mol.

[1]) Ber. 1888, 1344.

Natriumalkoholat, welches Rothfärbung und beim Erwärmen Ausscheidung von Cyannatrium bewirkte, und 2 Mol. Benzylchlorid nach Erhitzen zum Kochen bis auf neutrale Reaction und nachfolgender Destillation eine zwischen 170 bis 190° destillirende gröfsere Fraction, welche zumeist aus Benzaldehyd und Benzyläthyläther bestand; das bei 190 bis 250° Uebergehende enthielt wahrscheinlich Benzylcyanid. Das oben erwähnte ausgeschiedene Cyannatrium wird beim Abkühlen der Flüssigkeit wieder gelöst; dies rührt nach Knoevenagel davon her, dafs Benzaldehyd in der Kälte lösend auf Cyanalkalien wirkt, während die Lösung sich beim Erwärmen wieder trübt; eine Addition von Cyanalkalimetall findet demnach in der Kälte statt. — Die Bildung des *Benzoïns* aus Benzaldehyd, unter dem Einflufs von Cyankalium, kann demnach durch directe Anlagerung von Cyankalium an Benzaldehyd und anderweitige Abspaltung geleistet werden. — Versuche mit *Di-* und *Triphenylmethan* zeigten, dass diese Verbindungen sich gegenüber Natriumalkoholat und Benzylchlorid durchaus indifferent verhalten; dasselbe gilt von *Fluoren* (Diphenylenmethan), obgleich die Diphenylengruppe sich negativer als zwei Phenylgruppen erweist. — *Dinitrodiphenylmethan*, in wenig Alkohol suspendirt, giebt mit 1 Mol. Natriumalkoholat eine prachtvoll violette Färbung, die nach Zusatz von Benzylchlorid allmählich verschwindet und einer schmutzigbraunen Platz macht; aus dem Reactionsproduct liefs sich nur unverändertes Dinitrodiphenylmethan gewinnen; die Einführung von Nitrogruppen hat demnach nicht zu Körpern mit acidificirten Methanwasserstoffatomen geführt; auch *Trinitrodiphenylmethan* verhält sich ähnlich; das *Nitroproduct des Fluorens* giebt mit Alkoholaten eine intensiv blutrothe Färbung. — Das dem Desoxybenzoïn analog constituirte *Phenylbenzylsulfon*, $C_6H_5CH_2{-}SO_2{-}C_6H_5$, zeigte sich, trotz dieser Analogie, was die Substituirbarkeit seines Methylenwasserstoffs durch Alkoholradicale anbetrifft, durchaus indifferent, obschon der acidificirende Einflufs der SO_2-Gruppe auf die mit derselben verbundenen Wasserstoffe entschieden grösser, als der des Carbonyls ist. Das *Sulfon* wurde aus benzolsulfinsaurem Natrium mit Benzylchlorid in wässerig alkoholischer Lösung er-

halten; es bildet einen unzersetzt siedenden Körper, der nach Umkrystallisation aus Alkohol bei 148° schmilzt, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Benzol, leicht löslich in heissem Benzol ist; er löst sich in etwa 60 Thln. kaltem oder 7 Thln. heissem Alkohol. Es gelang nicht, die Verbindung zu benzyliren. — Auch mit *Desoxybenzoïn* wurden Versuche gemacht. Knoevenagel schlägt vor, um die Nomenclatur zu vereinfachen, dem einwerthigen Radical $C_6H_5-\underset{|}{C}H-CO-C_6H_5$ den einfachen Namen *Desyl* zu geben; Desoxybenzoïnessigsäure (siehe oben) wird demnach *Desylessigsäure* genannt; es gelang Knoevenagel, diese Säure mit besserer Ausbeute als Meyer und Oelkers (S. 693) zu erhalten, wenn die berechnete Menge Chloressigester zuvor durch Kochen mit Jodkalium in Jodessigsäure umgewandelt und diese dann mit Natriumdesoxybenzoïn in Wechselwirkung gebracht wurde. Bromessigester wird, weil wohlfeiler, mit Vortheil benutzt, obwohl die Ausbeute etwas geringer ist; 1 Mol. Desoxybenzoïn wird zu 1 Mol. Natrium in der zehnfachen Menge Alkohol gegeben, und dann 1 Mol. Bromessigester hinzugefügt; nach fünf bis zehn Minuten dauerndem Erwärmen im Wasserbade ist die Einwirkung beendigt; das Reactionsproduct wird mit reichlicher, 10 bis 15 procenthaltiger Kalilauge am Rückflufskühler in zwei Stunden verseift; nach Erkalten und Verdünnen mit Wasser wird unverändertes Desoxybenzoïn mit Aether ausgeschüttelt und die Desylessigsäure aus der wässerigen Lösung mit concentrirter Salzsäure abgeschieden, sowie durch Lösen in wenig Ammoniak, Ausschütteln von wenig Desoxybenzoïn mit Aether und Wiederansäuern der wässerigen Lösung gereinigt. Die Säure bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, deutliche, anscheinend reguläre Krystalle und schmilzt bei 162°; durch doppelte Umsetzung mit dem Ammonsalz wurde ein blaues *Kupfersalz* sammt weissem *Blei-* und *Zinksalze* dargestellt, die in kaltem Wasser unlöslich, in heissem etwas löslich sind. Das *Calcium-* und *Baryumsalz* ist löslich, das *Silbersalz* fast unlöslich in kaltem Wasser, dagegen in heifsem etwas löslich. — Die *Desylpropionsäuren* wurden aus Desoxybenzoïn mit Natriumalkoholat und β-Jodpropionsäureëster oder α-Brompropionsäure-

ester in analoger Weise dargestellt. — *β-Desylpropionsäure*, $C_6H_5CH-COC_6H_5CH_2-CH_2-COOH$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, feine, weisse, scheinbar quadratische Nadeln, die bei 136° schmelzen, im Wasser unlöslich, in Alkohol löslich und in Aether leicht löslich sind. Auch Jodessigsäure liefert hier eine gute Ausbeute. Das *Silbersalz*, aus Ammonsalz und Silbernitrat erhalten, bildet einen flockigen, weissen Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem löslicher ist. — Das *Calcium*- und das *Baryumsalz* sind weifse, flockige Niederschläge, die beim Erwärmen unter Wasser zu einer butterartigen Masse schmelzen und schlecht krystallisiren. Das grünlichblaue *Kupfersalz* und das weisse *Zinksalz* enthalten Krystallwasser und zersetzen sich wenig über 100°; das Krystallwasser konnte deswegen nicht bestimmt werden; auch verwittern diese Verbindungen über Schwefelsäure. — *β-Desylpropionsäure-Methyläther*, durch Einleitung von trockenem Chlorwasserstoff in der Kälte in die methylalkoholische Lösung der Säure, Abdampfen des Alkohols und Abscheidung des Aethers durch Wasser in fester Form erhalten, krystallisirt in farblosen, bei 63 bis 64° schmelzenden Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind; in diesem Aether liefs sich das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe nicht durch Benzyl ersetzen; durch Verseifen desselben entstand *β-Desylpropionsäure*. *β-Desylpropionsäure-Aethyläther*, analog dem vorhergehenden dargestellt, krystallisirt aus wenig Alkohol nach mehreren Tagen in kleinen, schwachen, gelben Nädelchen, die bei 33 bis 34° schmelzen und sich gegen Lösungsmittel wie der Methyläther verhalten. — Mit *Phenylhydrazin* liefert β-Desylpropionsäure ein *Hydrazinderivat* als eine röthlichbraune, klebrige Masse; mit Hydroxylamin entsteht ein festes, nicht umkrystallisirbares, unreines *Acetoxim*. — *α-Desylpropionsäure* wurde ebenfalls dargestellt; sie ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether bedeutend schwerer löslich als die β-Säure; aus Alkohol krystallisirt die Säure in feinen, farblosen, bei 213 bis 215° schmelzenden Nädelchen. Auch hiervon wurden die Silber-, Calcium-, Baryum-, Kupfer- und Zink*salze* dargestellt; sie sind in Wasser wenig oder schwer löslich, in heifsem Wasser löslicher.

W. Schneidewind [1]) theilte Versuche über *Substituirbarkeit organischer Verbindungen, die negative Radicale enthalten*, mit, wobei beabsichtigt wird, zu untersuchen, wie sich zwei mit einander verbundene Methylengruppen zwischen verschiedenen negativen Radicale verhalten. und ob sich zwei Methylengruppen wie zwei Methenylgruppen verhalten. — *Zimmtsäurenitril* wurde durch Einwirkung von Natriumäthylat und Benzylchlorid nicht benzylirt, indem nur Benzyläthyläther und unverändertes Nitril gewonnen wurden. Ganz analog verhielt sich *Phenylpropionsäurenitril*. *Bernsteinsäure-Aethyläther* reagirt mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid nicht wie Malonsäureëster; es bildet sich schon mit Natriumalkoholat eine additive Verbindung als fester Niederschlag, welcher die Bildung des Benzylderivates verhindert; zuletzt wurde Benzyläthyläther und unveränderter Bernsteinsäureester erhalten. Ganz analog reagirte der *Lävulinsäure-Aethyläther*. *Benzalacetophenon* [2]) wirkt nicht mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid; nur Benzyläthyläther und unverändertes Phenon wurden erhalten. — Demnach verhalten die beiden Methenylgruppen zwischen Carbonyl- und Phenyl sich ebenso wie zwischen zwei Phenylgruppen. — *Benzylacetophenon*, $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-C_6H_5$, wurde aus den vorhergehenden Verbindungen durch Lösung in Eisessig, Eintragen von Zinkstaub in kleinen Portionen, drei- bis vierstündiges Kochen, Ausfällung mit Wasser, Lösung des Productes in Aether und Destillation der Aetherlösung gewonnen, wobei reines Benzylacetophenon oberhalb 360° unzersetzt überging und in der Vorlage erstarrte. Der Körper bildet, aus Alkohol krystallisirt, schöne, glänzende Blättchen, die bei 72 bis 73° schmelzen und in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Durch Oxydation mit Permanganat wurden Kohlensäure und Benzoësäure gebildet. — Das *Oxim* des Benzylacetophenons, aus dem Keton mit salzsaurem Hydroxylamin und Kali dargestellt, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich und krystallisirt in feinen, bei 87° schmelzenden Nadeln. Auch eine *Phenylhydrazinverbindung* wurde als gelbes

---

[1]) Ber. 1888, 1323. — [2]) Claisen, JB. f. 1887, 1397.

Oel erhalten, aber nicht näher untersucht. — *Isonitrosobenzylacetophenon*, $C_6H_5-CO-C(NOH)-CH_2C_6H_5$, wurde nach Claisen's[1]) Methode dargestellt; es krystallisirte aus Aether in prachtvollen Krystallen. — Der Körper ist schwach gelb, leicht löslich in Alkohol und Aether und schmilzt bei 125 bis 126° nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol; er löst sich mit gelber Farbe in Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt; obwohl bei der Darstellung 2 Mol. Amylnitrit angewandt wurden, trat nur eine Isonitrosogruppe in die Verbindung ein. — *Dibenzylketon*, $C_6H_5-CH_2-CO-CH_2-C_6H_5$, welches mit Benzylacetophenon isomer ist, lieferte keinen mit den erwarteten Isonitrosoverbindungen identificirbaren Körper; es entstand vielmehr ein rothes, an der Luft zerfliefsliches Salz und ein in langen Nadeln krystallisirender, bei 107 bis 108° schmelzender Körper mit 13 Proc. Stickstoff. — *Benzylacetophenon* verhielt sich gegenüber Natriumalkoholat und Benzylchlorid ebenso indifferent wie Phenylpropionsäurenitril. Der Wasserstoff der Methylengruppen läfst sich demnach nicht durch Alkyle oder ähnliche organische Radicale substituiren. — Im *Diphenylessigsäurenitril*, $(C_6H_5)_2=CH-CN$, läfst sich das Wasserstoffatom der Methenylgruppe durch Benzyl ersetzen; in dem analog constituirten *Dibenzylessigsäurenitril*, $(C_6H_5CH_2)_2=CH-CN$, liefs sich das Methenylwasserstoffatom dagegen nicht durch Benzyl ersetzen; dabei wurde ferner noch constatirt, dass negative Radicale in dieser Stellung nicht hinreichend acidificirend wirken können, um eine Substitution in Methenyl oder Methylengruppen zu ermöglichen. Das angewandte Nitril war aus dem Amid mit Phosphorpentachlorid, welches in Phosphoroxychlorid gelöst war, zu erhalten, und das Amid aus dem Dibenzylessigsäurechlorid mit kohlensaurem Ammon darzustellen. Das Chlorid wurde aus Dibenzylessigsäure (5 g) in Chloroform (15 g) mit Phosphorpentachlorid unter Abkühlung erhalten; nach Erwärmen im Wasserbade und Destillation hinterblieb das Chlorid beim Erkalten als hellgelbe Krystallmasse. — Das mit dem Benzylcyanid isomere, bisher unbekannte *Benzylcarbylamin*, $C_6H_5-CH_2-NC$, wurde dargestellt,

---

[1]) JB. f. 1887, 1396 f., 1402 f. (Nitrosoketone).

indem ganz reines Benzyljodid, aus Benzylchlorid und Jodwasserstoff erhalten, mit trockenem Cyansilber (2 Thle.) drei bis vier Stunden lang am Rückflufskühler gekocht wurden; nach Abfiltriren, Auswaschen des Rückstandes mit Aether, Trocknen und Versetzen mit heisser, concentrirter Cyankaliumlösung wird ein braunes Oel ausgeschieden, welches in Aether aufgenommen, getrocknet und destillirt wurde; das Destillat war ein Gemenge von Benzylcyanid und Benzylcarbylamin. Dieses Gemenge wurde von Natriumalkoholat und Benzylchlorid in der Weise angegriffen, dafs das Benzylcyanid die *benzylirte Phenylessigsäure* [1]) bildete, während das Benzylcarbylamin nicht benzylirtes, sondern gewöhnliches Benzylamin lieferte. Aus diesem Versuche wird gefolgert, dafs die *Isocyan*gruppe nicht die negative Natur der Cyangruppe besitzt.

H. Goldschmidt [2]) hat *Constitutionsbestimmung sogenannter tautomer* [3]) *reagirender Verbindungen* ausgeführt und dabei *Phenylcyanat*, C_6H_5NCO, als Reagens angewendet, welches auf hydroxylhaltige Verbindungen, unter Bildung von Phenylcarbaminsäureëstern, energisch einwirkt, während Ketone nicht angegriffen werden; dabei wurden solche Irrthümer vermieden, welche durch den Einflufs der Lösungsmittel entstehen konnten, indem diese eventuell eine Umwandlung der Verbindungen bewirkten. — *Chinondihydrocarbonsäure-Aethyläther* [4]) gab mit Phenylcyanat keine Reaction; von den zwei möglichen Formeln $CH(CO)-CH(C_2H_5CO_2)-CH(C_2H_5CO_2)-(CO)CH$ und $-CH=C(OH)-C(C_2H_5CO_2)=CH-C(OH)=C(C_2H_5CO_2)-$ ist demnach die erste als richtig anzusehen; analog dieser Verbindung verhielt sich der *Succinylobernsteinsäure-Aethyläther*, welcher also als Diketohexamethylendicarbonsäureëster aufzufassen ist. — Da das Chlorsubstitutionsproduct des Chinondihydrocarbonsäureësters farblos ist, mufs es wahrscheinlich ein echtes Benzolderivat sein, und die Formel des *Dichlordioxyterephtalsäureësters*, $-CCl=C(OH)-C(C_2H_5CO_2)=CCl-C(OH)=C(C_2H_5CO_2)-$, besitzen; mit Benzol und

[1]) A. Meyer, dieser JB.: aromatische Säuren. — [2]) Chemikerzeit. 1888, 319. — [3]) Laar, JB. f. 1886, 15. — [4]) JB. f. 1882, 895 (Chinonhydrodicarbonsäure-Diäthyläther).

Phenylcyanat auf 150⁰ erhitzt, liefert dieser Körper Phenylcarbaminsäureëster; dies beweist die Richtigkeit der obigen Formel. *Phloroglucin* reagirte erst bei 200⁰ auf Phenylcyanat, wobei ein Phenylcarbaminsäureëster gebildet wurde; *Phloroglucintricarbonsäureëster* wirkte kaum auf Phenylcyanat, während die Verbindung $C_{13}H_{12}O_8$, welche als Nebenproduct bei der Darstellung dieses Esters aus Malonsäure entsteht, schon bei 100⁰ glatt reagirte; in dieser Verbindung sind zwei Hydroxylgruppen anzunehmen. Nach dem angeführten Verhalten scheint es berechtigt, das Phloroglucin und den Phloroglucintricarbonsäureëster als Ketone zu betrachten, die erst bei höherer Temperatur in hydroxylhaltige Verbindungen übergehen. — *β-Naphtolazobenzol* [1]) gab keine Cyanatreaction; daher kommt ihm wahrscheinlich die Formel $O{=}C_{10}H_6{=}N{-}NHC_6H_5$ zu und nicht $HO{-}C_{10}H_6{-}N{=}N{-}C_6H_5$.

A. Hantzsch und F. Hermann [2]) theilen Bemerkungen über *Desmotropie* mit. Da Formeln tautomerer Körper sich durch die verschiedene Vertheilung der Wasserstoffatome unterscheiden, könnte man in den „desmotropen Zuständen“ die „Wasserstoffisomeren“ verkörpert sehen, welche man bei vielen Reactionen als Zwischenformen annehmen mufs, aber stets vergeblich gesucht hat; diese Desmotropien sind nicht eigentliche Isomerien, sondern äufsern sich als leicht in einander übergehende Modificationen, welche nur unter besonders günstigen Structurverhältnissen fixirt werden können. Alle Beobachtungen über farbige und farblose Modificationen an Derivaten des *Succinylobernsteinsäureäthers* lassen sich als Desmotropien zwischen hydrirten Chinonderivaten und Hydrochinonderivaten auffassen. Mit dem Verlust der Beweglichkeit der Wasserstoffatome verschwindet auch die Desmotropie, z. B. durch deren Entfernung, oder Substitution durch stabile Gruppen; selbst unter Erhaltung der erwähnten Wasserstoffatome kann durch Eintritt anderer Radicale eine Veränderung der Stabilität eintreten, wenn die eine Vertheilung der Wasserstoffatome durch den Einflufs der Radicale vor der anderen bevorzugt wird. Dies wird durch verschiedene

[1]) JB. f. 1885, 1070. — [2]) Ber. 1888, 1754.

Exempel erläutert; z. B. das von v. Baeyer[1]) dargestellte Oxydationsproduct des Diimids des Succinylobernsteinsäureäthers, $C_6H_6N_2(CO_2C_2H_5)_2$, könnte sowohl als *Diamidoterephtalsäureester*[1]), $C_6H_2(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2$, auch als *Diimidochinonhydrodicarbonsäure-Aethyläther*, $C_6H_2[(NH)_2,(COOC_2H_5)_2,H_2]$, aufgefafst werden. Der gelbrothe Aether ist seiner farbigen Natur wegen auf den Chinontypus zu beziehen; die Salze desselben mit Mineralsäuren sind dagegen farblos und deriviren demnach von einem normalen Benzolderivat, dem Diamidoterephtalsäureäther; die Mineralsäuren bewirken folglich die Verschiebung der Wasserstoffatome, wobei die Imidohydroverbindung in die Amidoverbindung überführt wird. — Durch mehrere Beispiele wird gezeigt, dass Krystallwasser, wenn es theilweise als Constitutionswasser zugegen ist, und ebenfalls gebundener Alkohol (Krystallalkohol) den Uebergang von dem einen in den anderen Typus bewirken kann. — Zum frappanten Nachweis des leichten Ueberganges desmotroper Zustände in einander dient das Verhalten des Esters $C_6H_2O_2Cl_2(CO_2C_2H_5)_2$ gegen Lösungsmittel. Dieser gewöhnlich farblose Ester, also *Dichlorhydrochinondicarbonsäure-Aethyläther*, existirt nur bei höherer Temperatur geschmolzen in der intensiv grüngelben Form des *Dichlorchinonhydrodicarbonsäure-Aethyläthers*. Der farblose Ester löst sich mit grüngelber Farbe in Benzol und Chloroform, sowie in concentrirter Schwefelsäure, geht also dabei in das Chinonderivat über, während er sich in Alkohol ohne Färbung löst, indem sich hier ein Alkoholat bildet, welches durch vorsichtiges Verdunsten erhalten werden kann. Fügt man zur Alkohollösung überschüssiges Benzol, so tritt gelbe Färbung ein, indem das Alkoholat dissociirt wird; umgekehrt wird die gelbe Chloroform- oder Benzollösung durch Alkohol entfärbt[3]).

Th. Schlösing[4]) theilte Versuche über die *langsame Verbrennung* gewisser *organischer Substanzen*, besonders des *Tabaks*, mit. Die bekannte Erscheinung, dafs viele Substanzen, wie Blätter, Heu etc., sich bei Anhäufung spontan erwärmen und

---

[1]) JB. f. 1886, 1393. — [2]) Vgl. Geuther, diesen JB.: Fettsäuren. — [3]) Ueber Desmotropie vgl. V. Meyer, JB. f. 1887, 1453, Anm. [2]). — [4]) Compt. rend. 106, 1293.

häufig eine Temperatur von 60 bis 80° erreichen, sowie bisweilen zuletzt sich entzünden, läfst sich dadurch erklären, dafs anfangs Mikroorganismen thätig sind, welche eine langsame Verbrennung bewirken, später tritt eine rein chemische Verbrennung ein, welche die mikrobiologische Wirkung oft völlig aufhebt; der Uebergang zwischen diesen Stadien ist kein plötzlicher; die erste Wirkung geht kaum merkbar in die andere über und häufig wird die Erwärmung höher als die Temperatur, bei welcher die Mikroorganismen lebensfähig sind. Schlösing hat Seine Versuche mit *Tabak* angestellt und zeigte, dafs durchlüfteter Tabak, selbst wenn er vor dem Versuche sterilisirt war, dauernd Kohlensäure entwickelte; die Wirkung der Mikroorganismen hörte bei 40 bis 50° auf, dann trat eine rein chemische Verbrennung ein, welche, schon bei 40° merkbar, schnell mit der Temperatur zunahm.

Georg Wagner[1]) hat die *Oxydation* einiger *ungesättigten Verbindungen* untersucht; speciell ist an diesem Orte die Oxydation einiger ungesättigten Alkohole erwähnt, welche, wie es nach den Untersuchungen Wagner's[2]) über die Oxydation der Olefine zu erwarten war, in anderer Weise vor sich geht, als man es sich bisher vorstellte. *Aethylvinylcarbinol* (28 g) lieferte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung ein leicht flüchtiges, neutrales Product, welches Propionaldehyd, unverändertes Aethylvinylcarbinol und eine wahrscheinlich aus *Aethylvinylketon* bestehende Verbindung enthielt; zugleich entstand ein nicht flüchtiges, neutrales Product (15 g), welches aus *Pentenylglycerin*, C_2H_5-CHOH-CHOH-CH_2OH, bestand. Dieses bildet einen dicken, sehr hygroskopischen, unter 63,3 mm Druck bei 192° siedenden Syrup, welcher süfsen Geschmack besitzt, sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischt und auch in Aether nicht besonders schwer löslich ist. Spec. Gewicht bei 31° 1,0851; Ausbeute 63 Proc. der theoretischen; beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohre entsteht das *Triacetat* als syrupartige, bei 264 bis 265° kochende Flüssigkeit, welche nach Zwiebeln

---

1) Ber. 1888, 3347. — 2) Dieser JB., S. 793 ff.

riecht und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich ist, vom spec. Gewicht 1,122 bei 0°; 1,103 bei 18°. Die bei der Oxydation von Aethylvinylcarbinol entstandenen Säuren waren Propionsäure und Ameisensäure, nach Abdestillation dieser Säuren wurde aus dem Rückstande Oxalsäure und *Propionylameisensäure* erhalten. Das Aethylvinylcarbinol liefert demnach bei der Oxydation hauptsächlich das zugehörige Glycerin, aus welchem die übrigen Producte entstehen; gleichzeitig geht ein Theil des Carbinols in das zugehörige Keton über, welches, weiter oxydirt, dieselben Producte liefert. — *Methylallylcarbinol* lieferte bei der Oxydation Acetaldehyd, unverändertes Carbinol, aber kein Keton im flüchtigen, neutralen Product; das mit Wasserdampf nicht flüchtige Product war eine mit Pentenylglycerin isomere Verbindung, ein *Hydrat* des Methylallylcarbinols, welches unter 27 mm Druck bei 180° siedet, süſsbrennend schmeckt und leichter beweglich als Pentenylglycerin ist, mit dem spec. Gewicht 1,135 bei 0°, 1,120 bei 22°. Auſserdem wurden Essigsäure und Ameisensäure erhalten. — *Allylalkohol* lieferte bei der Oxydation Acroleïn und gewöhnliches Glycerin, welches mit Benzoylchlorid *Glycerintribenzoat* lieferte; diese Verbindung siedet bei 73 bis 74° und krystallisirt aus Ligroïn in langen Nadeln. Auch Ameisensäure wurde erhalten. Auch andere Alkohole wurden untersucht und lieferten stets die correspondirenden Glycerine; daher läſst sich für die Oxydation weniger gesättigter *Alkohole* die Regel aufstellen, daſs die den Olefinen und den Kohlenwasserstoffen der Classe des Diallyls correspondirenden Alkohole nach derselben Regel wie diese Kohlenwasserstoffe[1]) oxydirt werden und mehratomige Alkohole liefern; die primären und secundären können sich auſserdem nach dem Schema der gesättigten Alkohole oxydiren und dabei ungesättigte Aldehyde und Ketone liefern. Die *Glycerine* werden derart in reichlicher Ausbeute erhalten und können auf jene Weise dargestellt werden. — Ungesättigte *Ketone* oxydiren sich [2]) unzweifelhaft nach der Regel der correspondirenden Kohlenwasserstoffe, ungesättigte *Aldehyde* liefern wie die gesät-

---

[1]) Dieser JB., S. 793 f. — [2]) Vgl. Pinner, JB. f. 1882, 756.

tigten die entsprechenden Säuren; die Oxydation geht schon durch Luft oder Silberoxyd von statten. Als allgemeine Regel wird aufgestellt, dafs *ungesättigte Verbindungen*, welche mehrfache Kohlenstoffbindungen enthalten, sich bei der Oxydation wie die ihnen correspondirenden Kohlenwasserstoffe verhalten, indem sie direct Hydroxyle addiren (tertiäre Alkohole, Ketone, Säuren) oder sich wie die entsprechenden gesättigten Verbindungen (Aldehyde) oder theils nach der einen Regel, theils nach der anderen oxydiren (primäre und secundäre Alkohole). Die allgemein angenommene Spaltung an den Stellen der mehrfachen Bindungen findet also nicht statt. — Die Regel gilt nach Wagner für Oxydationen mit allen rein oxydirenden Mitteln. Für die Oxydation durch Schmelzen mit Kalihydrat, z. B. in der *Acrylsäure*reihe, nimmt Wagner an, dafs die Säure erst zwei Hydroxyde addirt und eine *Dioxysäure*, R–CHOH–CR'OH–COOH, bildet, welche dann einer von Reduction begleiteten Oxydation anheimfällt, so dafs β-Ketonsäuren entstehen, die durch das Kali in folgender Weise zersetzt werden: R–CO–CHR'–COOH + H_2O = RCOOH + $CH_2R'COOH$; die Oxydation trifft stets die zum Carboxyl in β-Stellung befindlichen Atomgruppen, wenn in denselben kein Wasserstoff durch Alkyl (CH_2 oder CHOH) ersetzt ist, und zwar selbst dann, wenn die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome weit von derselben entfernt sind. Auch für aromatische Verbindungen gelten ähnliche Regeln wie oben.

Derselbe[1]) knüpfte an die oben erwähnten Untersuchungen einige Bemerkungen über die *Betheiligung des Wassers an der Oxydation ungesättigter Verbindungen;* nach den erwähnten Beobachtungen ist es wahrscheinlich, dafs die Hydroxylverbindungen direct aus den ungesättigten Verbindungen entstehen, und dafs folglich Wasser bei der Oxydation unmittelbar betheiligt ist. Dies wird durch das Verhalten ungesättigter Verbindungen bei der Oxydation in wasserfreien Medien bestätigt. Demole's Untersuchungen[2]) zeigen, dafs bei der Oxydation einiger nicht vollständig substituirten Derivate des Aethylens durch trockenen

[1]) Ber. 1888, 3356. — [2]) JB. f. 1878, 411.

Sauerstoff, z. B. $CH_2=CBr_2 + O = CH_2Br-COBr$, $CH_2Br=CBr_2 + O = CHBr_2-COBr$, eine directe Anlagerung von Sauerstoff nicht Platz hat, da in diesem Falle Oxyde gebromter Aethylene sich bilden müfsten. Bei Demole's Reactionen kommt wahrscheinlich, wie auch von ihm hervorgehoben, dem Wasserstoff eine wichtige Rolle zu, da nur die nicht vollständig substituirten Derivate oxydationsfähig sind; man kann annehmen, dafs z. B. unsymmetrisches Dibromäthylen sich mit OH und Br zu verbinden strebt, weshalb ein Molekül der Verbindung in Gemeinschaft mit dem Sauerstoff, auch wegen dessen Affinität zu Wasserstoff, einem anderen Molekül ein Atom Brom und ein Atom Wasserstoff entzieht und auf diese Weise die Elemente der unterbromigen Säure addirt; das Additionsproduct wird aber im Entstehungszustande in Bromacetylbromid und Bromwasserstoff zersetzt; der letztere verbindet sich dann wieder mit C_2HBr zu Dibromäthylen: $CH_2=CBr_2 + O + CH_2=CBr_2 = CH_2Br-CBr_2OH + CH\equiv CBr = CH_2Br-COBr + CH_2=CBr_2$. Auf ähnliche Weise läfst sich der Oxydationsvorgang bei den anderen Verbindungen erklären. — Auch vom thermochemischen Standpunkte wird der Vorgang erklärt: die Hydroxylderivate entstehen, weil bei ihrer Bildung mehr Wärme frei wird. Wagner nimmt an, dass die Betheiligung des Wassers in der Weise stattfindet, dafs die Olefine bestrebt sind, sich mit Hydroxylen zu verbinden; in Folge dieses Bestrebens und der Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff wird ein Molekül Wasser zersetzt, und die dabei entstehenden Hydroxyle an das Olefin angelagert: $C_2H_4 + O + H_2O = C_2H_4(OH)_2$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden Hydroxyle und Salpetersäurereste addirt.

H. Klinger[1]) hat die *Wirkungen des Sonnenlichtes auf organische Verbindungen* untersucht[2]). *Phenanthrenchinon* (5 g) wurde bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig von frisch destillirtem *Aldehyd* (50 ccm im Rohre) mit tiefgelber Farbe gelöst, wenn die Mischung dem zerstreuten Lichte ausgesetzt war; dagegen löste sich das Chinon nach und nach vollständig auf,

---

[1]) Ann. Chem. **249**, 137. — [2]) Vgl. JB. f. 1886, 1657 ff.

wenn das Gefäfs in starkes Sonnenlicht gebracht wurde, indem die Farbe verblafste, beim Umschütteln wieder erschien, abermals verschwand u. s. w. Nach dem Verdunsten des Aldehyds blieb eine aus Nadeln bestehende, mit einer harzigen Substanz durchsetzte Krystallmasse zurück, die nach dem Waschen mit Aether und Ligroïn rein weifs wurde. Bei Anwendung von 10 g Phenanthrenchinon wurde die Mischung zunächst dunkelbraun und das Insolationsproduct schon ausgeschieden, bevor alles Chinon gelöst war; das Ganze wurde in Petroleumäther eingetragen und die dabei erhaltene braune, halbflüssige Abscheidung mit Benzol behandelt, wobei sie weifs und krystallinisch wurde; die Ausbeute betrug 7 g. Nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Chloroform bildete das Product flache, weifse, glänzende Nadeln, die getrocknet eine verfilzte Masse mit schwach bräunlichem Schimmer vorstellte. Die Verbindung erwies sich als *Monoacetylphenanthrenhydrochinon*, $C_{14}H_8(OH, O{-}C_2H_3O)$, indem sie mit Natron Phenanthrenchinon ausschied, während Essigsäure in Lösung blieb; sie ist durch Vereinigung von gleichen Molekülen Chinon und Aldehyd gebildet: $C_{14}H_8O_2 + C_2H_4O = C_{16}H_{12}O_3$. Diese Acetylverbindung ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. nur wenig löslich und in heifsen Lösungsmitteln, besonders Chloroform, leicht löslich; mit Essigsäureanhydrid liefert sie die entsprechende *Diacetyl*verbindung. — *Paraldehyd* wirkt nur langsam auf Phenanthrenchinon unter Bildung von braunschwarzen Krystallen ein. — *Isovaleraldehyd* liefert unter denselben Bedingungen *Monoisovalerylphenanthrenhydrochinon*, $C_{19}H_8O_3$, welches aus Benzol in aus Nadeln zusammengesetzten Krystallkügelchen sich abscheidet. *Benzaldehyd* liefert *Monobenzoylphenanthrenhydrochinon*, $C_{14}H_8(OH, OC_7H_5O)$, welches weifse, biegsame, verfilzte Nadeln bildet, die gegen 165° zusammensintern und bei 177 bis 178° zur dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen. Durch Erhitzen mit Sodalösung im Wasserstoffstrome am Rückflufskühler bildete diese Benzoylverbindung eine rothbraune Lösung, aus der beim Erkalten ein blaugrünes Natronsalz sich ausschied; beim Durchleiten eines lebhaften Luftstromes wurde die Flüssigkeit farblos und Phenanthrenchinon fiel aus.

Durch Ansäuern der Flüssigkeit wurde dann Benzoësäure erhalten. Beobachtungen mit Phenanthrenchinon und *Furfurol*, *Salicylaldehyd* oder *Traubenzucker* deuten an, dafs auch hierbei esterificirte Hydrochinone entstehen. — *Anthrachinon*, *Naphtochinon* und *Benzochinon* scheinen mit Aldehyden *Ester des Chinhydrons* zu bilden. — Werden die Mischungen von Phenanthrenchinon mit Aldehyden unter Lösungen von Kupferoxydammoniak und von Kaliumdichromat isolirt, so wird die unter der blauen Lösung angebrachte Mischung fast gerade so schnell, wie im Sonnenlichte verändert; unter der gelbrothen Lösung trat die Reaction 30- bis 40 mal langsamer ein.

H. Bergreen[1]) hat in weiterer Ausdehnung Seiner[2]) Versuche über die Wirkungen des *Thiophosgens* dasselbe auch auf einige *organische Verbindungen* reagiren lassen. *Diphenylamin* ergab, wenn es in ätherischer Lösung langsam mit diesem, ebenfalls in Aether gelösten Körper versetzt wurde, *Tetraphenylthioharnstoff*[3]) vom Schmelzpunkte 196°. — Löst man ferner 5 g Thiophosgen in 25 g thiophenfreiem *Benzol* und trägt in die Lösung in ganz kleinen Portionen 8 bis 10 g fein gepulvertes Aluminium ein, und zwar unter jeweiligem kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade, sowie tüchtigem Umschütteln, so erhält man einen Körper, ein nicht krystallisirendes Oel, dessen Analyse auf unreines *Thiobenzophenon* stimmte. Dasselbe liefs sich nicht durch Destillation reinigen, da es sich hierbei zersetzte; es konnte nur durch Versetzen der später noch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmten Masse mit Eis und Ausziehen mit Aether im unreinen Zustande gewonnen werden. Durch Einwirkung von Hydroxylamin (2 g Chlorhydrat mit der äquivalenten Menge Kali versetzt) auf dieses Thioketon (1 g in wenig absolutem Alkohol gelöst), erhält man *Diphenylacetoxim*[4]), das durch Zusatz von Wasser zu der vom Alkohol durch Verdampfen befreiten Rohmasse abzuscheiden ist. Wird ferner 1 g des Thiobenzophenons mit wenig

---

[1]) Ber. 1888, 340 bis 352. — [2]) Daselbst, S. 337; dieser JB., S. 536. — [3]) JB. f. 1882, 390 f. — [4]) JB. f. 1882, 758; f. 1883, 611; f. 1884, 844; f. 1886, 670.

Alkohol versetzt und sodann mit frisch destillirtem *Phenylhydrazin* auf dem Wasserbade am Rückflufskühler 24 Stunden lang erwärmt, so entsteht unter Entbindung von Schwefelwasserstoff *Benzophenonphenylhydrazin*[1]). Diese Derivate wurden mit dem Engler'schen sogenannten *Thiobenzophenon*[2]) nicht erhalten; wonach also das letztere offenbar ein eigentliches Thioketon nicht ist. — Durch Einwirkung von Thiophosgen in ätherischer Lösung, auf mit Aether stark verdünntes *Zinkäthyl*, resultirte ein schwefelhaltiges, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, dessen nähere Untersuchung noch aussteht; eine analoge Verbindung läfst sich in gleicher Weise aus *Zinkmethyl* bereiten. — *Alkohol* resp. *Natriumäthylat* (1 Mol.) reagirt mit Thiophosgen (1 Mol.) derart, dafs, wenn man letzteres zu dem Aethylat langsam unter Umschütteln hinzu tropfen läfst, ein hellgelbes, mit Wasser abscheidbares Oel sich bildet, welches wesentlich aus *Chlorthioameisensäure-Aethyläther*, $Cl-CS-OC_2H_5$, besteht. Letzteres liefs sich nicht rein daraus erhalten (es siedet wahrscheinlich zwischen 130 und 135°), jedoch durch Ammoniak daraus, entsprechend seiner Constitution, *Xanthogenamid* gewinnen. Wirkt 1 Mol. Thiocarbonylchlorid gegen 2 Mol. *Natriumäthylat* (später unter Erwärmen auf dem Wasserbade), so bildet sich *Thiokohlensäure-Aethyläther*[3]), entgegen einer Beobachtung von Klason[4]). — Auch mit *Phenol* reagirt Thiophosgen; löst man ersteres in wässeriger Natronlauge und giebt danach letzteres hinzu, so erhält man unter lebhafter Erwärmung bis zum Kochen (weshalb gekühlt werden mufs) ein beim Erkalten krystallisirendes Oel, *Thiokohlensäure-Phenyläther*, welcher Körper nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in weifsen, warzenförmigen, bei 97° schmelzenden Krystallen ererscheint, die obstartigen Geruch besitzen. — Läfst man auf *Natriumacetessigsäure-Aethyläther* Thiophosgen, das mit der mehrfachen Menge Aether verdünnt ist, durch einen Tropftrichter langsam fliefsen, so entsteht unter explosionsartiger Heftigkeit

---

[1]) Fischer, JB. f. 1884, 1623 f. — [2]) JB. f. 1878, 537. — [3]) Carbsulfürdioxydiäthyl, JB. f. 1850, 462; f. 1872, 223. — [4]) JB. f. 1887, 1254 (Bildung der Verbindung $C_2H_5O-CS-ONa$).

Thiocarbonylacetessigsäure-Aethyläther [1]), welcher aus der Reactionsmasse durch Wasser abgeschieden, sowie aus heifsem Alkohol gereinigt werden kann. Der gleiche Körper entsteht aus Thiophosgen mittelst *Kupferacetessigsäure-Aethyläther.* — Ein Versuch, Thiophosgen gegen *Natriummethylacetessigsäure-Aethyläther* reagiren zu lassen, lieferte kein bestimmtes Resultat; *Natriummalonsäure-Aethyläther* gab dagegen mit dem Reagens, welches in ganz analoger Weise darauf, wie auf Natriumacetessigäther, wirkte, *Thiocarbonylmalonsäure-Aethyläther*, $C_2H_5OOC-C(CS)-COOC_2H_5$, welcher letztere analog dem Thiocarbonylacetessigäther abzuscheiden resp. zu reinigen ist. Es zeigt sodann kleine, fleischfarbene Nadeln vom Schmelzpunkte 177 bis 178°. Verseift man diesen Thiocarbonylmalonsäureäther auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali, so erhält man *Thiocarbonylmalonsäure*, $HOOC-C(CS)-COOH$, die indefs im reinen Zustande nicht, sondern nur in der Form gewonnen werden konnte, in welcher sie aus dem Rohproduct durch verdünnte Schwefelsäure niederfiel, in Form eines krystallinischen Präcipitats. Dasselbe zersetzt sich unter Entbindung von Schwefelwasserstoff beim Umkrystallisiren; löst man es in wenig Ammoniak und versetzt mit Silbernitrat, bis kein Niederschlag mehr entsteht, so erhält man das *Silbersalz*, $AgOOC-C(CS)-COOAg$, das zur Reinigung mittelst der Wasserstrahlpumpe abzusaugen, mit Wasser, Alkohol und Aether abzuwaschen und über Schwefelsäure zu trocknen ist. Gegen das Licht erweist sich dieses Salz ziemlich beständig, bei wenig erhöhter Temperatur verpufft es jedoch bereits. — Läfst man Thiophosgen auf das Natriumderivat des *Desoxybenzoïns* einwirken, welche Reaction derjenigen mit Natracetessigäther analog vor sich geht, so bildet sich *Thiocarbonyldesoxybenzoïn*, $C_{15}H_{10}OS$, welches aus der Reactionsmasse am besten auf die Weise isolirt wird, dafs man die sich ausscheidende Substanz (den neuen Körper neben Kochsalz) abfiltrirt, durch Waschen mit Wasser daraus das Kochsalz, mit Aether unangegriffenes Desoxybenzoïn entfernt und den Rest derart umkrystallisirt, dafs

---

[1]) Thiocarbacetessigäther, JB. f. 1877, 685.

man ihn in heifsem Chloroform aufnimmt, der Lösung bis zur Trübung Alkohol hinzufügt, nunmehr auf dem Wasserbade bis zur völligen Klärung erwärmt und endlich langsam erkalten läfst. Man erhält sodann schöne, goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 285 bis 286°, die in Aether, Schwefelkohlenstoff, heifsem Alkohol und Ligroïn sehr schwer löslich sind. Bringt man eine Spur davon in concentrirte Schwefelsäure, so entsteht eine tiefblauviolette Färbung. — Endlich liefs Er Thiophosgen auch gegen *Natriumbenzoylessigsäure-Aethyläther* reagiren, wodurch unter einfacher Reaction *Thiocarbonylbenzoylessigsäure-Aethyläther*, $[C_6H_5-CO-C(CS)-COOC_2H_5]_x$, entstand, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 162 bis 164°, die aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt werden können, sowie in concentrirter Schwefelsäure unverändert (durch Wasser daraus fällbar) löslich sind.

Cyanverbindungen und Verwandtes.

G. W. Blythe[1]) versuchte, *Arsencyanid* durch Erhitzen von Arsenchlorid mit Quecksilberchlorid in einer mit Vorlage versehenen Retorte zu erhalten: eine farblose, flüchtige Flüssigkeit, welche Blausäure sehr ähnlich war, destillirte über, wurde aber in Berührung mit der etwas feuchten Vorlage zersetzt, indem ein weifses Pulver sich abschied; Blythe vermuthet, dafs Arsencyanid gebildet worden ist, um wieder von dem Wasser zersetzt zu werden. — Bei der Destillation von arseniger Säure mit Blausäure oder concentrirter Cyankaliumlösung ging nur Blausäure über.

J. H. Manning[2]) theilte Beobachtungen über die Zersetzung des *Cyankaliums* mit. Im Gegensatze zu v. d. Pfordten[3]) zeigt Er, dafs Kohlensäure, obwohl sie die Zersetzung

---

1) Chem. News 57, 245. — 2) Am. Chem. J. 10, 235. — 3) JB. f. 1885, 585.

einer Cyankaliumlösung beschleunigt, hierfür nicht nothwendig anwesend sein mufs, dafs vielmehr auch bei Abwesenheit von Kohlensäure bisweilen Decomposition eintritt, wobei wahrscheinlich Spuren von organischen Stoffen wirksam sind.

Raoult Varet[1]) hat das *Verhalten des Cyanzinks gegen einige Chloride* untersucht. Eine bis auf 50 und 60° erhitzte concentrirte Lösung von *Quecksilberchlorid* (14 g) wurde mit Cyanzink (6 g) versetzt, hiernach in der gebildeten Lösung eine neue Quantität Quecksilberchlorid gelöst und dann mit überschüssigem Zinkcyanid geschüttelt und filtrirt. Das Filtrat lieferte über Schwefelsäure grofse, durchsichtige, prismatische Krystalle von der Zusammensetzung $ZnCy_2 . HgCy_2 . HgCl_2 . 6H_2O$, welche sehr leicht in Wasser löslich sind und bei 100° das Krystallwasser verlieren; mit gasförmigem Ammoniak behandelt, verlieren sie Wasser unter Aufnahme von Ammon und in wässerigem Ammoniak, durch Erwärmung, gelöst, liefern sie nach Erkalten der Lösung die *Verbindung* $(ZnCy_2 . HgCy_2 . HgCl_2)_2 . 6NH_3$ in Krystallwarzen; diese Verbindung wird durch Wasser zersetzt, verliert Ammoniak an der Luft und ist in Ammoniakwasser in der Kälte schwer, durch Erhitzen leicht löslich. Mit Jodkalium liefert ihre wässerige Lösung zuerst einen Niederschlag von Cyanzink, später von Quecksilberjodid. — Wird die ammoniakalische Lösung des erstgenannten Salzes mit einem Kupferstumpf versetzt, und dieser mit Quecksilber bedeckt, so scheidet die Lösung nach einigen Tagen blaue Nadeln aus, welche Zink, Kupfer und Quecksilber enthalten; nur das an Chlor gebundene Quecksilber ist ausgefällt worden. Dieses Verhalten bestätigt die für das Salz angegebene Formel, während die Formel $(HgCy_2)_2 ZnCl_2 . 6H_2O$ nicht möglich ist. — Giesst man auf Cyanzink eine Lösung von Kupferchlorid, so wird unter Wärmeentwickelung Kupfercyanid gebildet und *Cyangas* entwickelt; auf diese Weise läfst sich bequem Cyan darstellen; werden im Oelbade gleiche Aequivalente Cyanzink und Kupferchlorid trocken erhitzt, so fängt bei 150° Cyanentwickelung an; diese ist bei 160 bis 170°

[1]) Compt. rend. 106, 1080.

regelmäſsig. Mit Cyaniden von Alkalien, alkalischen Erden oder anderen Metallen giebt Cyanzink keine Verbindungen.

Derselbe[1]) untersuchte die *Einwirkung des Cyanquecksilbers auf Kupfersalze*; während Cyanalkalimetalle mit Kupfersalzen unter Bildung von Kupfercyanür Cyangas entwickeln, zeigt Cyanquecksilber ein etwas anderes Verhalten, indem es mit den *sauerstoffhaltigen Kupfersalzen*, wie das Sulfat, Nitrat u. s. w. Doppelsalze liefert, ohne daſs Cyan entwickelt wird; mit den *Halogenverbindungen des Kupfers* liefert es *in der Kälte* efflorescirende Salze, wie $2\,HgCy_2 . CuCl_2 . 6\,H_2O$ und $HgCy_2 . CuCl_2 . 6\,H_2O$, deren Lösung bei circa 35° Cyan entwickelt. In der Hitze werden Doppelsalze des Kupfercyanürs unter Cyanentwickelung gebildet.

Edgar J. Reynolds[2]) untersuchte die *Einwirkung von Brom auf Ferricyankalium*. Ferricyankalium mit Jod im Rohr auf 100 und 120° erhitzt, lieferte Kaliumjodid, Cyanjodid, Kaliumsuperferricyanid und Berlinerblau; Brom wirkte vollständiger zersetzend, indem gar kein Kaliumsuperferricyanid gebildet wurde; erhitzt man Brom (40 g) mit Kaliumferricyanid (20 g) in gesättigter Lösung am Rückfluſskühler bis zum Kochen während 5 bis 6 Stunden, so erhält man eine schwarze Substanz, die nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und dann mit kaltem Wasser sowie nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $Fe_3Cy_8 . 4\,H_2O$ zeigt; die *Verbindung* ist ein undeutlich krystallinisches, hartes, schwarzes Pulver, welches weniger hygroskopisch als Berlinerblau ist und mit Kalihydrat in Ferrihydrat, Ferro- und Ferricyankalium zersetzt wird. Aus der Farbe der Eisencyanverbindungen geht hervor, daſs diese um so dunkler werden, je mehr Cyan sie enthalten. Die schwarze Substanz wird von concentrirter Salzsäure bei fortgesetzter Digestion gelöst, indem Ferri- und Ferrochlorid gebildet werden; von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird sie in eine weiſse Masse verwandelt, die beim Zusatz von Wasser eine blaue Substanz liefert. Kochende concentrirte Schwefelsäure löst die schwarze Verbindung vollständig auf; auch diese Lösung giebt mit Wasser eine blaue Substanz. — Chlor

[1]) Compt. rend. 107, 1001. — [2]) Chem. soc. J. 53, 767.

und Brom bilden bei fortgesetzter Einwirkung Berlinerblau; an der Luft geht die Verbindung Fe_3Cy_8 nach und nach in Berlinerblau über, indem wahrscheinlich die Feuchtigkeit darauf zersetzend wirkt: $3 Fe_3Cy_8 + 6 H_2O = Fe_2(OH)_6 + Fe_7Cy_{18} + 6 HCy$; sie liefert beim Erhitzen Cyan und in Gegenwart von Wasser Cyanwasserstoff neben Ammon. Die Constitution der Verbindung Fe_3Cy_8 wird nicht der des Magneteisensteins analog angenommen, sondern als im Sinne der Formel $\overset{II}{Fe}_3 \overset{III}{Fe}_2 (Fe_2Cy_{12})_2$ betrachtet.

Martin Freund[1]) untersuchte das *Ferrocyanäthyl*; nach Buff[2]) sollten aus einer absolut alkoholischen, mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Ferrocyanwasserstoff sich Krystalle der Verbindung $(C_2H_5)_4 FeCy_6 . 2 C_2H_5Cl . 6 H_2O$ bilden, welche durch Lösen in Alkohol und Fällen durch Aether die Substanz $(C_2H_5)_4 FeCy_6 . 6 H_2O$ (Buff) lieferte; beim Stehen über Kalk giebt dieser Körper nicht, wie Buff annimmt, Ferrocyanäther, $(C_2H_5)_4 FeCy_6$, sondern Ferrocyanwasserstoff, H_4FeCy_6; die erstgenannte Verbindung $(C_2H_5)_4 FeCy_6 . 2 C_2H_5Cl . 6 H_2O$ kann vielleicht als Chlorhydrat eines Imidoäthers, $H_4FeC_6[(=NH)_6, (-OC_2H_5)_6] . 2 HCl$, betrachtet werden, welcher die Ueberführbarkeit in Ferrocyanwasserstoff besser erklärt; diese Auffassung wird auch dadurch bestärkt, dafs die Verbindung beim Erwärmen auf 40 bis 50° im trockenen Luftstrom alles Chlor als Salzsäure abgiebt; mit Ammon entsteht unter Abspaltung von Alkohol Bunsen's Doppelsalz, $(NH_4)_4 FeCy_6 . 2 NH_4Cl$. — Entsprechende *Methyl-*, *Propyl-* und *Amyl*verbindungen wurden mit Anwendung der entsprechenden Alkohole erhalten. — *Ferrocyanäthyl*, $(C_2H_5)_4 FeCy_6$, kann aber aus gefälltem, mit Alkohol ausgewaschenem, nicht getrocknetem Ferrocyansilber durch einstündiges Erhitzen mit Jodäthyl erhalten werden; es bildet rhombische Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich sind, während sie nicht von Aether gelöst werden, und bei 212 bis 214° unter Bildung von Aethylisonitril sich zersetzen. Aus einer Mischung von fein gepulvertem, rothem Blutlaugensalz und Alkohol

---

[1]) Ber. 1888, 931. — [2]) JB. f. 1854, 378.

wurden durch Sättigung mit Chlorwasserstoff schöne Krystallnadeln erhalten.

Derselbe[1]) nimmt an, dafs das von v. Than[2]) beschriebene *Platincyanäthyl*, $2(C_2H_5Cy).PtCy_2.2H_2O$, aus welchem die Verbindung $2(C_2H_5Cy)PtCy_2$ sich nicht darstellen liefs, nach seinem chemischen Verhalten nicht als Platincyanalkyl, sondern als die Verbindung $2(NH{=}CH{-}OC_2H_5).PtCy_2$ oder $2(HCN).PtC_2(NH)_2(OC_2H_5)_2$ aufzufassen ist; durch Wasser wird die Verbindung in Platincyanwasserstoff und Alkohol zerlegt, und durch trockenes Ammoniakgas geht sie in Platincyanammoniak über (vergl. die oben, S. 716, erwähnte Ferrocyanverbindung).

Theodor Wilm[3]) berichtigte Seine früheren Angaben[4]) über das chemische Verhalten des *Kaliumplatincyanürs*. Die von Ihm angegebenen Verbindungen $(2KCy.PtCy_2.3H_2O)_3.R$, worin $R = HNO_3$ oder H_2O_2, und $(2KCyPtCy_2.3H_2O)_6.O$ existiren nicht; die unter diesen Formeln beschriebenen Verbindungen bestehen wesentlich aus der Verbindung $(2KCyPtCy_2.3H_2O)_3Cl$, indem Verfasser früher einen Chlorgehalt des Ausgangsproductes $2KCyPtCy_2$ übersah. Selbst bei Anwendung von reinem Gmelinsalz wurden die genannten Verbindungen nicht erhalten; bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd bilden sich Producte, die den durch Elektrolyse erhaltenen in ihrer Zusammensetzung nahe stehen; dabei wird ein *Kaliumplatincyanürcyanid*, $3(2KCy.PtCy_2).KCy.PtCy_3$, gebildet; die Chlorverbindung betrachtet Wilm der Formel $2(2KCy.PtCy_2)2KCyPtCy_2Cl.9H_2O$ gemäfs zusammengesetzt.

Derselbe[5]) berichtete über *Kaliumplatincyanid*, das bei der Einwirkung von Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure, sowie vom nascirenden, elektrolytischen Sauerstoff auf Platincyankalium immer die Verbindung $KCy.PtCy_3$ bildet, welche sich sogleich mit 3 Mol. Gmelin-salz $(2KCy.PtCy_2)$ vereinigt und dabei das Salz $3(2KCy.PtCy_2).KCy.PtCy_3$ (s. o.) bildet; Wasserstoffsuperoxyd allein wirkt nicht ein; Schwefelsäure allein wirkt nicht oxydirend, sondern giebt andere Producte.

---

[1]) Ber. 1888, 937. — [2]) JB. f. 1858, 235. — [3]) Ber. 1888, 1434. — [4]) JB. f. 1887, 635. — [5]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 20 [1], 444.

T. H. Norton[1]) berichtete über einige *neue Nitroprusside*. *Cadmiumnitroprussid*, Cd Fe Cy_5 (N O), wurde von Carrie E. Joslin untersucht; es liefs sich beim Zusatz von einer Cadmiumnitratlösung zu einer concentrirten Lösung von Nitroprussidkalium als fleischfarbenes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten; in concentrirter Salzsäure wird es zu einer granatfarbigen Flüssigkeit gelöst und es verträgt längere Zeit Kochen mit verdünnter und concentrirter Salpetersäure; von Ammon und von Alkalien, oder von Licht und Luft wird es nicht angegriffen; bei 290° wird es zersetzt; sein spec. Gewicht ist 2,06 bei 17°. *Mercuronitroprussid*, Hg_2 Fe Cy_5 (N O), hat Joslin aus Mercuronitrat und Nitroprussidkalium als amorphen Niederschlag erhalten; es wird allmählich an der Luft und dem Licht zersetzt; sein spec. Gewicht ist 3,9 bei 17°; bei 90° wird das Salz grau, bei 120° schwarz. *Kobaltnitroprussid*, Co Fe Cy_5 (NO), wurde von C. F. Windisch aus Kobaltsulfatlösung mit concentrirter Natriumnitroprussidlösung als wasserhaltiges krystallinisches Pulver erhalten, welches bei 105° unter tiefer Blaufärbung Wasser verliert; beim Abkühlen nimmt es wieder sein ursprüngliches Aussehen an, indem es Wasser absorbirt; es ist instabil und wird bei 170° decomponirt. *Nickelnitroprussid*, analog der Kobaltverbindung dargestellt, bildet ein wasserhaltiges, schmutziggraues Pulver, welches bei 105° Wasser verliert und dunkelgrün wird; bei 160° wird es vollständig zersetzt, ist aber auch bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig und läfst sich schwer genau analysiren.

H. N. Warren[2]) untersuchte einige *knallsaure Salze*. Als Ausgangsmaterial der Untersuchung diente gewöhnliches Knallsilber; dieses wurde in warmem Wasser gelöst und die Lösung mit Kupferspänen digerirt, wobei grünes *Kupferfulminat* erhalten wurde; die wässerige Lösung dieser Verbindung danach in ein auf der einen Seite durch ein poröses Diaphragma geschlossenes Rohr gebracht und mittelst Wasserstoff in stat. nasc. reducirt, indem das Rohr mit einem Daniell'schen Elemente verbunden wurde, dessen negativer Pol durch eine Platinelek-

[1]) Am. chem. J. 10, 222. — [2]) Chem. News 57, 255.

trode mit der Innenseite des Rohres in Verbindung stand. Nachdem das Kupfer ausgeschieden war, enthielt die Lösung aufser bedeutenden Mengen von Blausäure und Ammon deutliche Mengen von *Ammoniumfulminat*, welches bei Digestion mit Silbercarbonat Knallsilber lieferte. Das Kupferfulminat gab, mit überschüssigem Ammon behandelt, *Cuprammoniumfulminat* in tiefblauen Krystallen; getrocknet und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, lieferte diese Verbindung aufser Schwefelkupfer nur Harnstoff und Rhodanammonium. — Wenn *Siliciumfluorid* über *Knallsilber* geleitet wurde, entstanden grosse Mengen Fluorsilber und ein beim Entzünden sehr heftig explodirendes Gas. Chlor, Brom und Jod lieferten mit Knallsilber *Chlorpikrin* und andere damit verwandte Verbindungen.

Peter Klason[1]) berichtete über *Persulfocyansäure* und *Dithiocyansäure*. Persulfocyansäure[2]) wird durch Zusatz von 1 Liter 35- bis 40 procentiger Salzsäure zu einer Lösung von 1 kg Rhodanammonium in 650 ccm Wasser erhalten; nach zweitägigem Stehen wird die Persulfocyansäure abgesaugt, gewaschen und getrocknet; die Ausbeute beträgt circa 300 g; aus der Mutterlauge wird nicht mehr Persulfocyansäure, sondern durch Neutralisation, Verdampfung bis zur Trockne und Erhitzen, Melamverbindungen erhalten; bei 110° getrocknet, enthält die auf genannte Weise dargestellte Persulfocyansäure etwas *Dithiocyansäure*; sie kann wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht aus Wasser, Alkohol oder Aether, sondern, obgleich schwer, aus heifser 60 procentiger Essigsäure krystallisiren und läfst sie sich durch wiederholte fractionirte Krystallisation in schwer lösliche, krystallinische, reine Persulfocyansäure nebst einer weniger schwefelhaltigen Substanz, welche annähernd den Schwefelgehalt der Dithiocyansäure besitzt, theilen. Die rohe Persulfocyansäure enthält durchschnittlich 10 bis 15 Proc. Dithiocyansäure, u. z. um so weniger, je concentrirter die Rhodanwasserstoffsäure beim Uebergang in Persulfocyansäure ist; ganz rein wird die Persulfocyansäure aus ihrem Baryumsalz durch Vermischen warmer Lösungen

[1]) J. pr. Chem. [2] 38, 366. — [2]) Vgl. Glutz, JB. f. 1870, 412.

von diesem mit Salzsäure bereitet; die erhaltene Säure wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus 60 procentiger Essigsäure krystallisirt; Glutz' Verfahren[1]) führt nicht ganz zum Ziel, da auch bei diesem Dithiocyansäure gebildet wird, deren Salze bei Anwesenheit von Persulfocyansäure beständiger werden. Die durch Destillation einer Aetherlösung von Rhodanwasserstoffsäure erhaltene Persulfocyansäure ist viel reicher an Dithiocyansäure und zeigt ein abweichendes Verhalten; sie ist z. B. löslicher in Aether, Alkohol und Weingeist, ohne wieder auszukrystallisiren. Persulfocyansäure läfst sich in *Persulfocyanglycolsäure* überführen; Dithiocyansäure bildet keine analoge Verbindung. Klason parallelisirt den früher von Ihm erwähnten Uebergang des Wasserstoffsenföles, CSNH, in Thiocyansäure mit den von Hantzsch und Hermann[2]) bei Derivaten des Succinylobernsteinsäureesters nachgewiesenen Uebergängen. Die gewöhnliche Persulfocyansäure ist Isopersulfocyansäure, für welche Klason den synonymen Namen „*Xanthanwasserstoff*" beizubehalten vorschlägt; sie krystallisirt aus ihren Lösungen in hübschen, gelben, dichroïtischen Prismen; wenn dithiocyansäurehaltig, krystallisirt sie weniger gut; Glutz (l. c.) hat schon die Constitutionsformel, CS–NH–CS–S–NH, angegeben; durch Behandeln mit Anilin liefert sie aufser *Phenyldithiobiuret* sehr viel Rhodanwasserstoffanilin. Jod wirkt darauf nicht oxydirend; Ammon analog den Alkalien; diese zersetzen den Xanthanwasserstoff zum Theil in Dithiocyansäure und Schwefel; die erste löst wieder den Schwefel auf und bildet *normale Persulfocyansäure*, deren Salze demnach in Lösung sich zusammen mit den dithiocyansauren finden. Zur Darstellung der normalen Persulfocyansäure werden krystallisirtes Barythydrat (100 g), rother Xanthanwasserstoff (5 g) und Wasser (300 g) gemischt, die Masse bei gelinder Wärme zur Lösung des Schwefels digerirt und dann im Wasserbade concentrirt; beim Erkalten scheidet sich persulfocyansaures Baryum aus, welches zu lösen ist; die Lösung wird bis zum Entfärben mit Thierkohle behandelt und wieder im Vacuum concentrirt, wobei das Baryt-

[1]) JB. f. 1870, 412. — [2]) Dieser JB.: Säuren der Fettreihe.

salz als weifses Krystallmehl erhalten wird. Dieses Salz liefert in Lösung mit Salzsäure sogleich Xanthanwasserstoff; wird diese Reaction bei 0° ausgeführt, so krystallisirt in der ersten Zeit nichts heraus; beim Schütteln mit Aether löst dieser die freigemachte Persulfocyansäure; beim Abdampfen dieser Lösung in niedriger Temperatur krystallisirt Xanthanwasserstoff aus; demnach ist die *normale Persulfocyansäure* eine farblose, in Aether und Wasser leicht lösliche Säure, die im freien Zustande äufserst leicht in die isomere Xanthanwasserstoffsäure übergeht, welche gelb und in Wasser und Aether schwer löslich ist. Wenn die oben erwähnte Formel für Xanthanwasserstoff gültig ist, dann repräsentirt die Formel $HSC{=}\overline{N_2{-}CS\,HS}$ die normale Persulfocyansäure; wenn für *Isodithiocyansäure* die Formel $CS{=}(NH)_2{=}CS$ angenommen wird, so ist die *normale Dithiocyansäure* $HSC{=}N_2{=}CSH$. Die normale Persulfocyansäure steht in derselben Beziehung zu Thiophen, wie Thiocyansäure zum Benzol; Persulfocyansäure und Xanthanwasserstoff verhalten sich wahrscheinlich zu einander wie Benzol zu Hexamethylen; daher nimmt Klason in der Persulfocyansäure dieselben unvollständigen centralen Bindungen an, wie Baeyer im Benzol annimmt. — Die *persulfocyansauren Salze* sind entweder leicht löslich und schwer krystallisirbar, oder unlöslich; die Lösungen der ersteren Art entfärben Jodlösung (1 Mol. Säure auf 2 At. Jod), indem ein weifser Niederschlag, vielleicht ein Disulfid der Säure, gebildet wird; Kaliumpermanganat wird ebenfalls entfärbt, indem auf 1 Mol. Säure 8 At. Sauerstoff verbraucht werden: 2 At. Schwefel werden zu Schwefelsäure oxydirt. Das *Baryumsalz* krystallisirt leicht. In den Lösungen der Alkalisalze giebt Kupfersulfat grüne, Blei- und Wismuthsalze geben gelbe, Silbersalze weifse Niederschläge, welche in überschüssigem Kalisalz unlöslich sind. Cadmium-, Zink-, Quecksilber-, Kobalt-, Nickel- und Eisenoxydulsalze geben Niederschläge, welche in Kalisalz löslich sind, Eisenchlorid giebt einen schwarzen Niederschlag, der allmählich weifs wird. *Persulfocyansaures Baryum*, $C_2N_2S_3Ba \cdot 4H_2O$, bildet eine mehlige, fein krystallinische Masse, die ziemlich leicht löslich ist; die Lösung ist nicht sehr beständig und wird beim Erhitzen in $BaC_2N_2S_2 + S$ zersetzt; das Salz verliert

bei 110° 3 Mol. Wasser, gegen 150° das vierte. Das *Kaliumsalz*, aus dem Barytsalz mit Kaliumcarbonat erhalten, ist eine compacte, zerfliefsliche Masse; das *saure Kaliumsalz*, $KHC_2N_2S_3.H_2O$, durch Digeriren einer alkoholischen Kalilösung mit etwas überschüssigem Xanthanwasserstoff in der Kälte erhalten, bildet schöne, gelbe, nicht umkrystallisirbare Krystalle. Das *Calciumsalz*, analog dem Baryumsalz dargestellt, ist ungemein leicht löslich; das gelbe, unlösliche *Bleisalz* wird aus dem Baryumsalz und Bleizucker erhalten; das *Silbersalz*, aus dem Baryumsalz und Silbernitrat, ist im Gegensatz zum Xanthansilber sehr beständig. *Persulfocyansäure-Aethyläther*, $(C_2H_5)_2C_2N_2S_3$, wird dargestellt, indem 2 Mol. Kalihydrat in dem doppelten Gewicht Wasser mit 1 Mol. Xanthanwasserstoff eine Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, dann mit Alkohol und 2 Mol. Jodäthyl versetzt und im Wasserbade drei Stunden gekocht werden; nach Abdestillation des Alkohols wird durch Wasser ein rhodanäthylhaltiges Oel abgeschieden, welches nach wiederholter Destillation im Vacuum und Behandlung mit Thierkohle farbloses und stark lichtbrechendes persulfocyansaures Aethyl liefert; dieses besitzt schwach süfslichen Geschmack und das spec. Gewicht 1,2544 bei 18°. Es siedet (im Vacuum ohne Zersetzung) bei 190°, geht auch mit Wasserdampf über und ist beständig gegen Ammoniak; es ist eine schwach basische Verbindung, wird aus stark salzsaurer Lösung durch Wasser gefällt, durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr zersetzt und mit alkoholischem Kali in persulfocyansaures Kali und Mercaptan gespaltet; demnach ist die Gruppe C_2H_5 an Schwefel gebunden. Die Ester der Persulfocyansäure sind, im Gegensatz zu den Salzen, sehr beständig. — *Persulfocyanglycolsäure*, $C_2N_2S.(SCH_2COOH)_2$, wird dargestellt, indem 1 Mol. Xanthanwasserstoff mit einer Lösung von Kalihydrat (2 Mol.) eine Zeit lang umgeschüttelt wird und dann 2 Mol. monochloressigsaures Natron zugefügt werden; nach Erwärmen auf dem Wasserbade und danach Zusatz von Salzsäure krystallisirt die Säure beim Erkalten aus, welche man aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bis sie schneeweifs wird; sie ist sehr beständig, beinahe unlöslich in kaltem Wasser, leicht

löslich in siedendem Wasser, bildet lange, dünne, schräg abgeschnittene Tafeln, schmilzt unter Zersetzung bei 177° und liefert, mit Salzsäure im Rohr erhitzt, unter anderem Thioglycolsäure. Ihre Verbindungen sind farblos. Das *Kaliumsalz* ist sehr leicht löslich und schwer krystallisirbar; das *Barymsalz* enthält 3 Mol. Wasser und bildet lange Prismen, die schwer löslich sind und leicht verwittern; das *Calciumsalz* ist leichter löslich und enthält $3^1/_2$ Mol. Wasser; das *Zinksalz* enthält 1 Mol. Wasser, ist krystallinisch und schwer löslich; das *Cadmiumsalz* zeigt kleine, besenartig geordnete Prismen, die schwer löslich und wasserfrei sind; das *Kupfersalz* bildet schwer lösliche, blaue Nadeln, die, an der Luft getrocknet, circa 6 Mol. Wasser enthalten. *Persulfocyanglycolsäure-Aethyläther*, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung der Säure erhalten, bildet eine farblose, beinahe geruchlose, dickliche, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit; mit Ammon liefert diese Aethylverbindung das *Amid* in dünnen, bei 125° schmelzenden Prismen. — Die von Fleischer[1]) mit dem Namen *Dithiocyansäure* beschriebene Verbindung repräsentirt die Isoform der Säure; roher Xanthanwasserstoff besteht durchschnittlich aus 16,19 Proc. C, 1,37 Proc. H, 19,12 Proc. N und 63 Proc. S, und enthält demnach circa 9 Proc. Dithiocyansäure; noch reicher an dieser Säure wird er durch Destillation einer Aetherlösung von Rhodanwasserstoff oder durch Versetzen einer gesättigten Rhodanammoniumlösung mit Schwefelsäure von bestimmter Concentration erhalten[2]). Die Lösungen der dithiocyansauren Salze liefern durch Zusatz einer Säure eine intensiv gelbe, klebrige, allmählich erhärtende Masse von *Isodithiocyansäure*; diese enthält Xanthanwasserstoff. *Normale Dithiocyansäure* liefert farblose Salze; die löslichen derselben geben mit Eisenchlorid, wie die Rhodansalze, eine dunkelrothe Färbung; diese verschwindet jedoch schnell, die Lösung wird gelb und ein grauweifser Niederschlag gebildet; die erwähnten Salze enthalten immer Persulfocyansäure. Mit Barythydrat behandelt, liefert Xanthanwasserstoff Schwefel, dithiocyansaures Baryum und 10

[1]) JB. f. 1875, 239. — [2]) Vgl. Hermes, JB. f. 1866, 294.

bis 25 Proc. persulfocyansaures Baryum; die letzteren Salze werden schwierig durch Krystallisation von einander getrennt; je mehr Wasser bei der Reaction anwesend ist, um so mehr dithiocyansaures Baryum wird gebildet. Das Kalisalz liefert mit Jodäthyl *Rhodanäthyl*; mit chloressigsauren Salzen entsteht *Cyanthioglycolsäure;* organische Radicale scheinen nicht das Metall in den dithiocyansauren Salzen ersetzen zu können, ohne dafs Spaltung in Rhodanverbindungen eintritt; Jod und Permanganat wirken wie bei den persulfocyansauren Salzen. Durch freiwillige Zersetzung der Rhodanwasserstoffsäure entstehen somit sowohl Xanthanwasserstoff als Isodithiocyansäure; wahrscheinlich wird Rhodanwasserstoff zuerst zu normaler Dithiocyansäure polymerisirt, welche entweder direct in Isosäure umgewandelt wird oder durch Aufnahme von Schwefel aus dem Wasserstoffsenföl in normale Persulfocyansäure übergeht; diese wird von selbst in die Isoform, den Xanthanwasserstoff, verwandelt; das Wasserstoffsenföl wird zu Cyanwasserstoff reducirt.

A. Fock[1]) untersuchte die Krystallformen einiger *Cyanurverbindungen*[2]). *Cyanurchlorid*, $C_3N_3Cl_3$, ist monosymmetrisch, $a : b : c = 1,0176 : 1 : 1,5010$, $\beta = 83^{0}50$. Beobachtete Formen: $0P$, ∞P, $P\!\!\!\!-\infty$, $+P\!\!\!\!-\infty$; die Flächen sind anfangs glänzend, nach kurzer Zeit aber trübe; $+P\!\!\!\!-\infty$ hält sich längere Zeit glänzend als die übrigen; spaltbar vollkommen nach $+P\!\!\!\!-\infty$. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur symmetrischen; $2E = 28^{0}0'$ für Natriumlicht. *Isodimethylcyanursäure*, $C_3N_3O_3H(CH_3)_2$, zeigt monosymmetrische, dünne Blättchen nach der Basis; die Krystalle sind nach der Orthodiagonale verlängert; von den Randflächen war $\infty P\!\!\!\!-\infty$ mefsbar; $a : c = 76^{0}30'$; die optische Axenebene ist gleich der Symmetrieebene, die erste Mittellinie steht fast normal zur Basis. Scheinbarer Axenwinkel ca. 80^{0}. — *Isodiäthylcyanursäure*, $C_3N_3O_3H(C_2H_5)$, ist hexagonal, rhomboëdrisch-tetartoëdrisch, $a:c = 1:0,8675$. Beobachtete Formen: ∞R. $\frac{2P2}{2}$ (selten) $\frac{3P^3/_2}{4}$;

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 14, 52 bis 57. — [2]) Vgl. Hofmann, JB. f. 1886, 515 ff.

sie bildet kleine Nadeln, von denen einzelne an beiden Enden ausgebildet waren. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet; die optische Untersuchung war nicht durchführbar. — *Normales Trimethylcyanurat*, $C_3N_3(OCH_3)_3$, erscheint in rhombischen, langprismatischen, farblosen Krystallen; beobachtete Formen: ∞P, $\infty \breve{P} \infty$, $0P$. Der Prismenwinkel $(110):(1\bar{1}0)$ wurde zu $59^1/_2$ bis $60^1/_2{}^0$ gefunden; es ist spaltbar nach $0P$. Die optische Axenebene ist $0P$; die erste Mittellinie = Axe c; der optische Axenwinkel ist sehr klein. — *Trimethylisocyanurat*, $C_3O_3N_3(CH_3)_3$, ist monosymmetrisch, $a : b : c = 1,1606 : 1 : 0,6092$; $\beta = 69^0\,34'$. Beobachtete Formen: $\infty \not P \infty$, $\infty \not P \infty$, ∞P, $\infty \not P 2$, $\not P \infty$; es bildet kleine, farblose Krystalle von kurz prismatischem Habitus; eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Dieser Ester ist früher von Nicklés[1]) gemessen worden; Rammelsberg[2]) beschreibt ihn als rhombisch. — *Isotriäthylcyanurat*, $C_3N_3O_3(C_2H_5)_3$, ist rhombisch, $a:b:c = 0,9719 : 1 : 0,9325$. Beobachtete Formen: $\infty \breve{P} \infty$, ∞P, $\infty \bar{P} 2$, $\breve{P} \infty$, $^1/_2 \breve{P} \infty$, $\bar{P} \infty$; es zeigt kleine Krystalle von prismatischem, gut spiegelndem Habitus; spaltbar nach $\infty \breve{P} \infty$; die optische Axenebene = (001); die erste Mittellinie = Axe b; $2E$ = circa 60^0. Die Verbindung ist früher von Nicklés und Rammelsberg[3]) unvollständig beschrieben worden. — *Normales Trimethylsulfocyanurat*, $C_3N_3(SCH_3)_3$, erscheint hexagonal; in den beobachteten Formen $0P$, ∞P als kleine, schwache gelbliche Krystalle von kurz prismatischem Habitus, deren Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis ist; die durch Spalten leicht zu erhaltenden Blättchen zeigen zwischen gekreuzten Nicols die Interferenzerscheinungen der einaxigen Krystalle.

Ad. Claus und O. Putensen[4]) haben Beiträge zur Kenntnifs der *cyanursauren Salze* geliefert. — Um zu entscheiden, ob die Zusammensetzung der mittelst ammoniakalischer Kupferoxydlösung und Cyanursäure gebildeten amethyst- oder pfirsichblutrothen Niederschläge eine constante sei oder nicht, wurden

---

[1]) Compt. rend. des trav. chim. par Laurent et Gerhardt, 1849, 532. — [2]) Handb. d. krystallogr. Chemie, 2. Aufl., 2, 252. — [3]) A. a. O. — [4]) J. pr. Chem. [2] 38, 208.

siedend heifse Lösungen von Cyanursäure und Kupfersulfat in verschiedenen Mengenverhältnissen und unter Zusatz verschiedener Mengen Ammoniak zusammengegossen, die Lösungen zur Krystallisation gebracht und die entstandenen Salze analysirt. In der ersten Versuchsreihe wurde nicht mehr Ammon genommen als nöthig, um den grünblauen Niederschlag von Kupferhydroxyd wieder zu lösen; auch die Cyanursäure wurde nur mit wenig überschüssigem Ammon versetzt; in sechs Versuchen wurden auf je 1 g Cyanursäure 1 bis 6 g Kupfersulfat genommen; in sechs anderen auf je 1 g Kupfersulfat 2 bis 7 g Cyanursäure; der Niederschlag enthielt mehr oder weniger Cyanursäure, welche durch Kochen mit Alkohol am Rückflufskühler und schnelles Filtriren, sowie Auswaschen mit heifsem Alkohol sich entfernen liefs, wonach das Salz auf Thonplatten getrocknet wurde. Es entstand immer dasselbe *Kupfersalz*, $(C_3N_3)_2[(OH)_2, (ONH_4)_2, O_2Cu]$. Bei Anwendung verschiedener Mengen von Kupfersulfat und Cyanursäure, sowie einer grösseren Menge Ammoniak hatte das Salz eine dunklere Farbe, aber ganz dieselbe Zusammensetzung; seine Nüance hängt nur von der Concentration der Lösungen ab; aus verdünnter Lösung scheiden sich violette Krystalle aus. — Ein *ammoniakreicheres Kupferdoppelsalz*, $(C_3H_3)_2[OH, (ONH_4)_3, O_2Cu]$, entstand durch Uebergiefsen und Kochen des oben erwähnten Salzes mit überschüssigem, verdünntem Ammoniak, wobei zuletzt vollständige Lösung eintrat, und nach einigen Tagen das neue Salz in kleinen, an einem Ende warzenförmig zusammenhängenden, violetten Nadeln vollständig sich ausschied, welches nach Abfiltriren mit verdünntem Ammon gewaschen und auf Thonplatten getrocknet wurde. — Mit concentrirtem Ammon übergossen, wandelte das ursprüngliche Salz sich in der Kälte in ein schön blaues, noch ammonreicheres Salz, $(C_3N_3)_2(ONH_4)_4O_2Cu$, um, welches über Schwefelsäure oder an der Luft 1 Mol. NH_3 verlor. — Ein Salz von der Formel $(C_3N_3)_2[(OH)_3, ONH_4, O_2Cu]$ und ein cyanursaures Kupfer, $(C_3N_3)_2[(OH)_4, O_2Cu]$, gelang es nicht zu gewinnen. — *Basisch cyanursaures Kupfer*, $(C_3N_3)(OCuOH)_3 . 3H_2O$, wurde gebildet, wenn das cyanursaure Kupferoxyd-Ammoniak längere Zeit in einem Kolben mit Wasser gekocht wurde, bis die Farbe des

Niederschlages homogen grün erschien; nach dem Abfiltriren und Trocknen hat man das erwähnte, nicht ganz rein grüne Salz, welches auch durch Ausreiben von frisch gefälltem Kupferoxydhydrat mit Wasser und Eintragen der breiartigen Masse in eine kochende Lösung von Cyanursäure erhalten wurde. — Beim Kochen einer Cyanursäurelösung mit frisch gefälltem Kupfercarbonat entstand gleichfalls kein einfaches Kupfersalz; wenn zugleich ammonhaltige Luft mitspielte, wurde $(C_3N_3)_2(OH)_4O_2Cu, C_3N_3O_3H_3, NH_3 . H_2O$ als bläuliches Salz gewonnen. — Durch Umsetzung des „primären Natriumsalzes" mit der berechneten Menge Kupfersulfat entstand sofort ein graublauer Niederschlag von dem *einfachen cyanursauren Kupfer*, $C_3N_3(OH)O_2Cu . 3H_2O$; die Lösung blieb stark blau gefärbt und lieferte bei der geringsten Erwärmung grünes, basisches Salz. — *Neutrales cyanursaures Kupfer*, $[(C_3N_3)_2O_6Cu_3]_2 . 3H_2O$, wurde durch Vermischen von kalten, verdünnten Lösungen von cyanursaurem Magnesia (siehe unten) und Kupfersulfat als grüner Niederschlag erhalten; das Filtrat lieferte lichtblaue, atlasglänzende Nadeln, später tiefblaue Krystalle und zuletzt farblose Krystalle von Cyanursäure. Das grüne Salz lieferte, mit concentrirtem Ammoniak behandelt, ein tiefviolettes Salz, $(C_3N_3)OHO_2Cu . 2NH_3$, und die darüber stehende blaue Lösung enthielt nur Kupferoxydammoniak. — *Uebersaures cyanursaures Magnesium*, $(C_3N_3)_2(OH)_4O_2Mg . C_3N_3O_3H_3 . 3H_2O$, wurde durch Eintragen von Magnesiumcarbonat in eine kochende Cyanursäurelösung nach Erkalten als kleine, farblose Nadeln erhalten. — *Cyanursaures Cadmiumoxydammoniak*, $(C_3N_3)_2(OH)_2(ONH_4)_2O_2Cd$, liefs sich durch Vermischen ammoniakalischer Lösungen von Cadmiumsulfat und Cyanursäure in der Hitze nach einiger Zeit als fein krystallinisch, farblos und wasserfrei bereiten. — *Cyanursaures Zinkammoniumammoniak*, $C_3N_3(ONH_4)(O\overline{Zn)ON}H_3$, entstand in ähnlicher Weise aus Zinksulfat in weifsen, schönen, glänzenden Krystallen; es ist unzweifelhaft analog dem oben erwähnten violetten Kupfersalz; aus der Mutterlauge entstand nach Zusatz von einer mit Ammon neutralisirten Cyansäurelösung das dem pfirsichblutrothen Kupfer-

salz entsprechende *Zinksalz*, $(C_3N_3)_2(OH)_2(ONH_4)_2O_2Zn$, in weifsen, feinen Fädchen. — *Cyanursaures Nickeloxydulammoniak*, $(C_3N_3)_2(ONH_4)_4O_2Ni$, entsteht aus ammoniakalischen Lösungen von Nickelsulfat und Cyanursäure in der Hitze; nach einigen Tagen scheidet sich das Salz als grünlichblaue, warzenförmig gruppirte Nadeln aus; bei 100° entweicht 8,7 Proc. NH_3 und eine *rosarothe* Verbindung, $(C_3N_3)_2(OH)_2-(ONH_4)_2-O_2Ni$, wird gebildet. — Durch Vermischen von frisch gefällten, kohlensauren Salzen von Nickel, Kobalt und Mangan mit kochenden Cyanursäurelösungen wurden cyanursaure Salze erhalten. *Cyanursaures Nickeloxydul*, $(C_3H_3)_2(OH)_4-O_2Ni, 2C_3N_3O_3H_3 + 8H_2O$, bildet schöne, zart hellgrüne, glänzende Krystallblättchen, welche bei 100° alles Krystallwasser verlieren. *Cyanursaures Kobaltoxydul*, $(C_3N_3)_2(OH)_4O_2Co . 6H_2O$, durch Eintragen des Carbonats in lauwarme Cyanursäurelösung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung dargestellt, krystallisirt nach einigen Tagen in rothen, bei 100° unter Wasserverbrauch dunkelblau werdenden Krystallen. — *Cyanursaures Manganoxydul*, $(C_3N_3)_2(OH)_4O_2Mn . C_3N_3O_3H_3$, bildet farblose, undeutlich krystallinische Ausscheidungen. — *Cyanursaures Tetramethylammoniumoxyd*, $C_3N_3(OH)_2-ON(CH_3)_4 . H_2O$, durch Vermischen der Lösungen von Tetramethylammoniumhydrat und Cyanursäure, Einengen und Krystallisation über Schwefelsäure erhalten, zeigt farblose, glänzende, durchsichtige Säulen, die über Schwefelsäure Wasser verlieren; nur dieses Salz entsteht auf die angegebene Weise; es entwickelt beim Erhitzen Trimethylamin. — *Cyanursaures Chinolin*, $C_3N_3O_3H_3 . (C_9H_7N)_3$, entsteht durch Lösen von Cyanursäure und Chinolin in verdünntem Alkohol, Vermischen dieser Lösung mit einer Lösung von cyanursaurem Natron in verdünntem Weingeist und Stehen unter dem Exsiccator in luftverdünntem Raume. Es bildet farblose, leicht entzündliche, mit russender Flamme verbrennende Krystalle; ob das cyanursaure Natron bei der Darstellung eine Rolle spielt, ist nicht ausgemacht worden; beim Abdampfen einer wässerigen Lösung von Chinolin in Cyansäure verflüchtigt sich die Base vollständig, und reine Cyanursäure krystallisirt schliefslich aus. — Die Alkaloïdsalze der Cyanursäure werden durch

Vermischen alkoholischer Lösungen beider Ingredientien in berechneter Menge dargestellt. *Cyanursaures Chinin*, $C_3N_3O_3H_3 . C_{20}H_{24}N_2O_2 . 9H_2O$, bildet feine, weifse, in heifsem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leichter lösliche, bei 237⁰ (uncorr.) schmelzende Krystalle. *Cyanursaures Chinin*, $(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_{20}H_{24}N_2O_2 . 7H_2O$, wird gebildet, wenn 2 Mol. Cyanursäure auf 1 Mol. Chinin angewandt werden; es ist in heifsem Alkohol leichter löslich als in Wasser und zeigt den Schmelzpunkt 243⁰ (uncorr.). *Cyanursaures Cinchonin*, $C_3N_3O_3H_3 . C_{19}H_{22}N_2O . 4H_2O$, kleine, glänzende, in Wasser fast unlösliche, in kochendem Alkohol schwer lösliche Kryställchen, besitzt den Schmelzpunkt 254⁰ (uncorr.). *Cyanursaures Cinchonin*, $(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_{19}H_{22}N_2O . 10H_2O$, bildet weifse, in Wasser und Alkohol etwas leichter lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 286⁰; *cyanursaures Strychnin*, $(C_3N_3O_3H_3) . (C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 . H_2O$, kleine, säulenförmige, schwach gelbliche Krystalle, etwas löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, vom Schmelzpunkt 287⁰; *cyanursaures Strychnin*, $C_3N_3O_3H_3 . C_{21}H_{22}N_2O_2 . H_2O$, weifse Nadeln, die bei 295⁰ schmelzen und die etwas in kochendem Wasser, besser in Alkohol löslich sind; *cyanursaures Narcotin*, $[C_3N_3O_3H_3 . C_{22}H_{23}NO_7]_2 . 3H_2O$, schöne, glänzende Nadeln, sehr wenig in Wasser, etwas leichter in Alkohol löslich, vom Schmelzpunkt ca. 175⁰; *cyanursaures Caffeïn*, $C_3N_3O_3H_3 . C_8H_{10}N_4O_2 . 4H_2O$, kleine, farblose Krystallsäulchen, leicht in Wasser und Alkohol löslich; es wird durch Erhitzen zersetzt. *Cyanursaures Caffeïn*, $(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_8H_{10}N_4O_2 . 8H_2O$, bildet, aus Wasser krystallisirt, feine, weifse Blättchen, die leicht in Wasser wie in Alkohol löslich sind; es zersetzt sich beim Erwärmen ohne zu schmelzen.

R. G. Grissom [1]) hat *Bleichlorosulphocyanid*, $PbCl_2 . Pb(CNS)_2$, dargestellt, indem Er frisch präparirtes und umkrystallisirtes Chlorblei mit einem Ueberschufs einer concentrirten Rhodankaliumlösung bedeckte; nach einigen Tagen wurde die Flüssigkeit abgegossen und das Residuum zur Lösung mehrmals mit kochendem Wasser erhitzt; die verschiedenen Lösungen lieferten nach dem Stehen alle denselben Körper; das Salz verträgt Erhitzen

[1]) Am. Chem. J. 10, 229.

bis auf 150° ohne Zersetzung; werden die Krystalle bei 100° getrocknet, so färben sie sich nach einigen Monaten gelb von Persulfocyan; wenn an der Luft getrocknet, ändern sie sich nicht; mit Ammoniakwasser behandelt, scheint das Salz keine basische Verbindung zu bilden, es wird schmutzig gelblichweifs und verliert ein wenig Chlor neben Rhodan. Die ursprünglich abgegossene Flüssigkeit enthielt Chlor- und Rhodankalium. — *Bleibromosulfocyanid*, Pb(Br,CNS), durch Krystallisation von Bleibromid aus einer concentrirten Rhodankaliumlösung erhalten, bildet schwach braune, scheinbar reguläre Krystalle; die Mutterlauge liefert nach Zusatz von Bromwasserstoffsäure und Abdampfen gelbliche Krystalle der Formel $8\,PbBr_2 . Pb(CNS)_2$. *Bleijodosulfocyanid*, $PbJ_2 . 3\,Pb(CNS)_2$, durch Lösung von Bleijodid in einer concentrirten Rhodankaliumlösung erhalten (B. Thorp), krystallisirt in glänzenden, beinahe weifsen Krystallen; auf einem bestimmten Stadium der Krystallisation schied Bleijodid sich aus. — *Bleichlorocyanid*, $2\,PbCy_2 . PbCl_2$, bildet sich, wenn Krystalle von Chlorblei mit einer concentrirten Cyankaliumlösung bedeckt werden, als schwerer, unlöslicher Niederschlag, welcher beim Stehen unter Purpurbraunfärbung sich zersetzt; der weifse Niederschlag wird bei 100° getrocknet. — *Bleiferrocyanid* krystallisirt nicht mit Bleichlorid; dieses verliert, mit Kaliumferrocyanid behandelt, vollständig seinen Chlorgehalt; ersteres liefert ferner, mit Ammon behandelt, ein basisches Ferrocyanid; von Salzsäure wird es in Chlorblei und Berlinerblau zersetzt.

Nitrile, Cyanamid und Verwandtes (Guanidin).

Genvresse[1]) beschrieb *Verbindungen von Aluminiumchlorid mit Acetonitril, Monochlor- und Trichloracetonitril.* — *Acetonitril* verbindet sich unter Wärmeentwickelung bei gewöhnlicher Temperatur direct mit Aluminiumchlorid; zur Darstellung der Verbindung beider wurde Aluminiumchlorid nach und nach in das

[1]) Bull. soc. chim. [2] 49, 341.

durch Wasser abgekühlte, Acetonitril enthaltende Gefäfs gebracht und darin gelöst; es schied sich dann die Verbindung $CH_3CN . Al_2Cl_6$ als weifses Krystallpulver aus; das überschüssige Acetonitril wurde durch Erwärmen verjagt. Die Verbindung wird durch Erhitzen weich und allmählich flüssig, nach langsamem Abkühlen dagegen harzartig; bei höherer Temperatur wird sie völlig zersetzt; Wasser scheint sie unter Rückbildung von Acetonitril zu zersetzen. — *Monochloracetonitril* wurde nach und nach zu Aluminiumchlorid gebracht; die Wärmeentwickelung war hier geringer, schliefslich wurde im Wasserbade erwärmt, das Product sodann von dem überschüssigen Aluminiumchlorid decantirt und derart eine braungraue Flüssigkeit erhalten, welche bei langsamer Abkühlung krystallisirte; die Verbindung $CH_2Cl-CN . Al_2Cl_6$ schmilzt gegen 38°, wird durch Erhitzen zersetzt und giebt mit Wasser Monochloracetonitril. — Mit *Trichloracetonitril* wurde wie mit Acetonitril verfahren und dabei die krystallinische Verbindung $CCl_3-CN . Al_2Cl_6$ erhalten, welche keinen bestimmten Schmelzpunkt hat, mit Wasser langsam zersetzt wird und in Benzol sehr wenig löslich ist.

Ad. Fauconnier[1]) hat eine Methode zur *Darstellung von Aethylencyanid* angegeben, welche viel weniger umständlich und zeitraubend ist als die Simpson'sche Methode[2]). Bromäthylen (300 g) wird in Alkohol (500 g) gelöst, die Lösung am Rückflufskühler zum Kochen erhitzt und ihr dann tropfenweise eine gesättigte, wässerige Lösung von Cyankalium (200 g) hinzugefügt. Jeder Tropfen veranlafst einen Absatz von Bromkalium. Nach zwei Stunden ist die Reaction beendigt; nach Abkühlen und Decantiren wird die Flüssigkeit im Vacuum und im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung im Vacuum, erst auf dem Wasserbade, später über freiem Feuer, destillirt. Das Aethylencyanid destillirt dann bei 147° unter 10 mm Druck und wird in der Vorlage bald in eine krystallinische, bald in eine amorphe, farblose Masse verwandelt; die Ausbeute ist 75 bis 80 Proc. der theoretischen.

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 50, 214. — [2]) JB. f. 1860, 432.

A. Fock[1]) untersuchte die Krystallform von *o-Cyanbenzylchlorid*, *o-Cyanbenzotrichlorid* und *α-Methylhomo-o-phtalonitril*. *o-Cyanbenzylchlorid*[2]), $C_6H_4(CN, CH_2Cl)$, krystallisirt monosymmetrisch, $a : b : c = 0{,}7775 : 1 : 0{,}2939$; $\beta = 60^0 2'$. Beobachtete Formen: $\infty \mathfrak{P} \infty$, ∞P, $\infty \mathfrak{P} 2$, $0P$, $\mathfrak{P} \infty$. — Es sind rhomboëderähnliche, farblose Krystalle. Spaltbarkeit vollkommen nach der Symmetrieebene. — *o-Cyanbenzotrichlorid*[3]), $C_6H_4(CN, CCl_3)$, ist monosymmetrisch, $a:b:c = 1{,}5464:1:1{,}056$; $\beta = 73^0 53'$. Beobachtete Formen: $\infty \mathfrak{P} \infty$, $\infty \mathfrak{P} \infty$, $0P$, ∞P, $+P$, $-P$, $+2\mathfrak{P}\infty$, $-2\mathfrak{P}\infty$. Es zeigt farblose Krystalle von 1 bis 5 mm Gröfse, meist kurzprismatisch nach der Verticalaxe, bisweilen tafelförmig nach der Basis; Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis; optische Axenebene = der Symmetrieebene. — *α-Methylhomo-o-phtalonitril*, $CN-C_6H_4-CH(CH_3)-CN$[4]), ist asymmetrisch, $a : b : c = 0{,}9449 : 1 : 1{,}0809$; $C = 96^0 34'$; $B = 102^0 59$; $A = 88^0 45'$; $\gamma = 97^0 2'$; $\beta = 103^0 13'$; $\alpha = 87^0 11'$. Beobachtete Formen: $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, $0P$, $\infty' P$, $\breve{P}' \infty$, $\bar{P} \infty$. Es sind farblose Krystalle von 3 bis 4 mm Gröfse und sehr verschiedener Gestalt. Spaltbarkeit nach dem Orthopinakoïd.

Eug. Lellmann und H. Reusch[5]) beschrieben das *Pseudochinolinananitril*, $C_9H_6(CN)N$, welches durch Erhitzen von pseudochinolinanasulfonsaurem Natrium mit überschüssigem Cyankalium im Luftbade und im Vacuum erhalten wurde; das sogleich erstarrte Destillat wurde wiederholt aus 50 procentigem Weingeist umkrystallisirt und lieferte dabei das Nitril in feinen, farblosen, bei 70° schmelzenden Nadeln, welche $1^1/_2$ Mol. Wasser enthalten. Ueber Schwefelsäure getrocknet, ist die Verbindung wasserfrei und schmilzt bei 89°; sie ist durch den Wassergehalt von dem Chinolinananitril[6]) verschieden. Dieses Nitril liefert eine bei 338° schmelzende Chinolinanacarbonsäure, welche mit der aus Chinolinananitril erhaltenen nicht identisch ist. — Verschiedene Beobachtungen von la Coste[7]), sowie Claus und Kramer[8]) deuten auf verschiedene

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 15, 261 bis 263. — [2]) JB. f. 1887, 658. — [3]) JB. f. 1887, 659. — [4]) JB. f. 1887, 2043. — [5]) Ber. 1888, 397. — [6]) Bedall und Fischer, JB. f. 1881, 915 f.; Freydl, JB. f. 1887, 1001. — [7]) JB. f. 1883, 1315. — [8]) JB. f. 1885, 966 ff.

Constitution des Pyridinringes in den Chinolinderivaten oder auf das Vorhandensein des asymmetrischen Kohlenstoffatomes im Pyridinringe. — Das orthochinolinanasulfonsaure Natrium liefert bei der Destillation mit Cyankalium im Vacuum kein Ananitril, sondern *o-Cyanchinolin* vom Schmelzpunkt 84°.

B. Rathke[1]) berichtete über *Monophenylisocyanursäure*, über ein viertes *Triphenylmelamin* und seine Umwandlung in das normale. — Das früher[2]) beschriebene *Triphenylthiammelin* wird auch beim Erhitzen von *Triphenylbiguanid*, $NHC_6H_5-C(NC_6H_5)-NH-C(NC_6H_5)-NH_2$, mit Schwefelkohlenstoff auf 100° unter Schwefelwasserstoffentwickelung erhalten. Die früher schon erwähnte Monophenylisocyanursäure ist analysirt worden und entspricht der angenommenen Formel. Das *Silbersalz* dieser Säure bildet glänzende, quadratische, briefcouvertähnliche Blättchen. — Zur Ergänzung des früher über Triphenylmelamin Mitgetheilten wird berichtet: *Phenylthiammelin* mit Bromäthyl und absolutem Alkohol am Rückflufskühler $1/_2$ bis 1 Stunde erhitzt, geht als bromwasserstoffsaures *Mercaptid*, $C_3N_3H(C_6H_5)_3SC_2H_5$, in Lösung; die durch Ammoniak unter Wasserzusatz niedergeschlagene Base, mit alkoholischem Ammon im Rohr auf 100° einige Stunden lang erhitzt, liefert den Körper $C_3N_3H(C_6H_5)_3NH_2 . C_2H_5SH$; nach Abdampfen und gelinder Erwärmung des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure geht dieses neue *Triphenylmelamin* in Lösung und wird nach dem Filtriren, dem Fällen mit Soda und Lösen in kochendem Alkohol sodann in hübschen Prismen erhalten, welche sich nicht eben leicht in Alkohol mit alkalischer Reaction lösen, bei 221° schmelzen und die Formel $C_3N_3(NHC_6H_5)_3$ besitzen. — Das *Chlorhydrat* und *Sulfat* ist in Wasser leicht, das *Nitrat* weniger leicht löslich; das *Platinchloridsalz* bildet sich langsam in traubigen Massen. — Durch Erhitzen der salzsauren Lösung des Triphenylmelamins während längerer Zeit im Wasserbade scheidet sich fast unlösliches *salzsaures Triphenylammelin* aus; mit rauchender Salzsäure bei 125° ist die Umwandlung vollständig. Da dieses Ammelin bei weiterem Erhitzen mit Säure bis auf 160° in Monophenyliso-

---

1) Ber. 1888, 867. — 2) JB. f. 1887, 667.

cyanursäure übergeführt wird, ist dadurch bewiesen, daſs das beschriebene Triphenylmelamin zu dieser Säure gehört, d. h. daſs nur eines seiner drei Phenyle innerhalb des Ringes steht. Rathke schlägt vor, die innerhalb und auſserhalb des Ringes stehenden Phenylgruppen durch die Zusätze *eso-* und *exo-* zu kennzeichnen und stellt sämmtliche bekannte Triphenylmelamine nebst ihren Schmelzpunkten zusammen; aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daſs mit jedem Phenyl, das aus der Seitenkette in den Ring tritt, der Schmelzpunkt sinkt. — Das *vierte Triphenylmelamin* ist die 1-eso-Verbindung; sie wandelt sich beim Erhitzen mit Alkohol und etwas Ammon auf 150° in das normale (3-exo-) Triphenylmelamin um; da hierbei *Anilin* und *eso-Diphenylmelamin* als Nebenproducte entstehen, wird angenommen, daſs zuerst das eso-Phenyl als Anilin austritt, welches sich dann mit einer exo-NH-Gruppe in NC_6H_5 umsetzt; auch Triphenylammelin wird bei diesem Proceſs gebildet. — Die Verarbeitung des Reactionsproductes wird näher besprochen. — Im Gegensatz zu Hofmann[1]) und Klason[2]) zeigte Rathke, daſs das normale *Triphenylmelamin* basische Eigenschaften besitzt; seine Salze sind in Wasser unlöslich.

A. Smolka und A. Friedrich[3]) berichteten über eine *neue Synthese* und die wahrscheinliche *Constitution des Ammelins*. Es gelang nicht, durch Einwirkung von Säureamiden auf Dicyandiamid Biguanide darzustellen, in welchen Wasserstoff durch Säureradicale ersetzt wären; dafür wurden unlösliche Körper erhalten. Erhitzt man *Harnstoff* (je 1,08 g) mit *Dicyandiamid* (1,5 g), so schmilzt der Harnstoff bei 132° und löst bei circa 150° fast alles Dicyandiamid auf; bei 155° wird die Masse unter Ammonentwickelung trübe; bei 170° verläuft die Reaction stürmisch, bis endlich bei 180° der Process beendigt ist; nach dem Auskochen der erkalteten Schmelze mit Wasser bleibt ein Rückstand, welcher nach Auflösen im Alkali, Wiederausfällen mit Essigsäure und wiederholtem Umkrystallisiren aus heiſser Sodalösung die Formel und Reactionen des *Ammelins* zeigte (Ausbeute nach $2^1/_2$ stündigem Er-

1) JB. f. 1885, 636. — 2) JB. f. 1886, 542. — 3) Monatsh. Chem. 9, 701.

hitzen bei 170 bis 180°: 1,57 g). Neben dem Ammelin werden auch Cyanursäure, Melamin und Melanurensäure gebildet, daher die Reinigung des Ammelins schwierig ist. Die Reactionsgleichung kann durch $C_2H_4N_4 + CON_2H_4 = C_3H_5N_5O + NH_3$ ausgedrückt werden; wenn aus dem Harnstoff beim Schmelzen zuerst Cyanursäure entsteht, welche, von dem Dicyandiamid veranlafst, sich in Cyansäure umwandelt, und diese sich dann mit Dicyandiamid verbindet nach der Gleichung $C_2H_4N_4 + CNOH = C_3H_5N_5O$, so mufs auch Ammelin entstehen; es gelang auch, durch Erhitzen von 3 Mol. Dicyandiamid mit 1 Mol. Cyanursäure Ammelin zu erhalten, welches jedoch schwer zu reinigen war. Beide genannten Synthesen laufen also auf eine Addition von Cyansäure mit Dicyandiamid hinaus. Nach der Gleichung $N \equiv C-NH-C(NH, NH_2) + CO(NH_2)_2 = NH_3 + N \equiv C-NH-C(NH, NH-CONH_2)$ wäre das Ammelin ein *Carbamindicyandiamid*; nach der folgenden $N \equiv C-NH-C(NH, NH_2) + CO=NH = CO=N-C[NH, NH-C(NH, NH_2)]$ wäre es Carbonylbiguanid; da jedoch das Ammelin im Gegensatz zu den Biguaniden keine starke Base ist und keine gefärbte Metallverbindungen liefert, so halten Dieselben das Ammelin für Carbamindicyandiamid. Da *Melanurensäure*, $C_3H_4N_4O_2$, aus Ammelin durch Wasseraufnahme und Austritt von Ammoniak sich bildet, so ist sie vielleicht als *Dicyanamidcarbonsäure* aufzufassen [vgl. Bamberger[1]) und A. W. Hofmann[2])].

Arthur Michael[3]) empfiehlt zur Ausführung von *Guanidinreactionen*, eine alkoholische Lösung von Guanidinsulfocyanat und Natriumäthylat zu benutzen, indem diese Lösung als freies Guanidin wirkt und mehr befriedigende Reactionen giebt. In der Kälte giebt die Lösung mit *Phenylsenföl* oder Benzil die von Bamberger[4]) und Wense[5]) beschriebenen Verbindungen in beinahe theoretischer Ausbeute; die Lösung liefert Reactionen, die nicht mit dem Carbonate ausgeführt werden können; mit *Phtalsäureanhydrid* wird die Verbindung $C_6H_4[COOH, CO-NH-C(NH, NH_2)]$ in grofsen, bei 202° schmelzenden Prismen gebildet. — Bei der

1) JB. f. 1883, 484. — 2) JB. f. 1885, 636. — 3) Chem. News 57, 78. — 4) JB. f. 1880, 424. — 5) JB. f. 1886, 552.

Einwirkung von Cyan auf die Lösung werden zwei Verbindungen erhalten, die eine in langen Nadeln, die andere in gelben Krystallen, welche in Wasser mit schöner Fluorescenz etwas löslich sind und die Formel $(CNOH_2)x$ besitzen.

Derselbe und M. G. Browne[1]) untersuchten weitere Reactionen auf *Guanidin*; die oben erwähnte Guanidinlösung (1 Mol. Guanidinsalz auf 2 Mol. Natriumäthylat) giebt mit *Benzoësäure-Aethyläther* vier verschiedene krystallinische Producte; *Malonsäure-Aethyläther* liefert eine in Tafeln krystallisirende Verbindung, $NH{=}C{=}(NH{-}CO)_2{=}CH_2 . H_2O$, die sowohl saure als basische Eigenschaften besitzt. Mit *Benzenylamidin* liefert eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureäther ein Condensationsproduct[2]); auch andere Ester, wie Oxalsäureäther, liefern Condensationsproducte.

Die Abhandlung von A. Smolka[3]) über *Allylbiguanid* und dessen Derivate ist auch an einer anderen Stelle[4]) erschienen.

Derselbe und A. Friedreich[5]) berichteten über eine neue *Darstellungsweise der Biguanide* und über einige *Derivate des Biguanids*. Sie stellen sehr einfach die Chlorhydrate des Biguanids, $NH{=}C(NH_2){-}NH{-}C(NH_2){=}NH$, und seiner Substitutionsproducte dar, indem Sie eine alkoholische Dicyandiamidlösung mit Salmiak oder den Chlorhydraten der Amine im Rohr einige Stunden auf 100° bis 105° erhitzen. Aus Salmiak wird auf diese Weise *Biguanid*, $C_2H_7N_5$, aus Aethylamin *Aethylbiguanid*, $C_4H_{11}N_5$, und aus Anilin *Phenylbiguanid*, $C_8H_{11}N_5$, erhalten. — Die letztgenannte Verbindung lieferte Metallderivate, indem ihr Chlorhydrat mit Metallhydroxyd das Chlorhydrat des Metallbiguanids erzeugte, aus welchem die freie Metallbasis und deren Salze erhalten wurden. Die *Kupfer*verbindung, $[(C_8H_{10}N_5)_2Cu]_2 . 3 H_2O$, bildet ein dunkelrosenrothes, stark basisches Pulver, welches bei 130 bis 135° zersetzt wird; sein *Chlorhydrat*, $[(C_8H_{10}N_5)_2Cu . 2 HCl]_2 . 3 H_2O$, zeigt carminrothe, bei 140° unter Zersetzung schmelzende Krystalle; das *Sulfat*, $[(C_8H_{10}N_5)_2Cu . H_2SO_4]_2 . 3 H_2O$, ist rosenroth,

---

1) Chem. News 57, 78. — 2) Vgl. A. Pinner's Untersuchung, JB. f. 1885, 838 ff. — 3) JB. f. 1887, 670. — 4) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 391. — 5) Monatsh. Chem. 9, 227.

mikrokrystallinisch und wird gegen 150° zersetzt; das *Chromat*, $(C_8H_{10}N_5)_2Cu.H_2CrO_4.H_2O$, bildet grünlichgelbe Körner, die bei circa 150° zerfallen. Die *Nickelverbindung* $(C_8H_{10}N_5)_2Ni$ ist ein eigelbes, bei 150° noch beständiges Pulver, dessen *Chlorhydrat*, $(C_8H_{10}N_5)_2Ni.2HCl$, gelbe, bei 150° zerfallende Körner bildet. — Das *Sulfat* der Nickelverbindung, $[(C_8H_{10}N_5)_2Ni.H_2SO_4]_2.3H_2O$, bildet orangegelbe Täfelchen, welche über 150° zerfallen. — Die *Kobaltverbindung*, $[(C_8H_{10}N_5)_2Co]_2.3H_2O$, ist dunkelrosenroth und zerfällt bei 145°; ihr *Chlorhydrat*, $[(C_8H_{10}N_5)_2Co.2HCl]_2.H_2O$, bildet himbeerfarbene, bei circa 140° zerfallende Täfelchen und ihr *Sulfat*, $(C_8H_{10}N_5)_2Co.H_2SO_4.H_2O$, carminrothe, bei circa 150° sich zersetzende Nadeln. — Die freien Metallverbindungen sind starke Basen, welche nur wenig in Wasser sich lösen.

L. Fletcher[1]) hat die Krystallform des *Kreatins* bestimmt; die gemessenen tafelförmigen, 2,5—0,25—0,05 mm grofsen Krystalle zeigten die monoklinen Formen (100) (001) (110) (201); die Axenelemente $a:b:c = 2,404:1:2,479$; $ac = 71^0 8'$; das Resultat stimmt mit den früher von Heintz und Keferstein gefundenen Winkeln überein.

C. Hintze[2]) berichtete über die *Krystallform des Kreatins* und *Alakreatins*; er fand Kreatin monoklin, $a:b:c = 2,437:1:2,0610$; $ac = 71^0 11'$; Alakreatin rhombisch, $a:b:c = 0,42894:1:1,3167$.

E. Salkowski[3]) untersuchte die *basischen Eigenschaften des Kreatinins*. Er behauptet aufs Neue[4]), dafs möglichst reines Kreatinin nur minimal alkalisch reagire und zeigt durch Versuche, dafs auch diese minimale Reaction nur auf Verunreinigung mit Aschenbestandtheilen beruht, welche sich nicht entfernen lassen; das Kreatinin bindet, ebensowenig wie das Leucin, keine Säure. — Zur Prüfung der Angabe, dafs das Kreatinin Ammon aus Ammonsalzen auszutreiben vermöge, wurde die Einwirkung von Kreatinin auf Chlorammoniumlösung untersucht, und das dabei entwickelte Ammon quantitativ bestimmt; es er-

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 891 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 1258 (Ausz.). — [3]) Zeitschr. phys. Chem. 12, 211. — [4]) JB. f. 1880, 1106.

gab sich aus den Versuchen, dafs das Kreatinin, trotzdem ihm die alkalische Reaction mangelt, im Stande ist, eine wenn auch quantitativ sehr beschränkte Einwirkung auf Chlorammonium auszuüben; Leucin übte keine entsprechende Einwirkung aus. — Auf der anderen Seite ist es jedoch möglich, *Kreatinin-Chlorzink* durch überschüssiges Ammon zu zersetzen; eine kalt gesättigte Lösung dieses Salzes, mit überschüssigem Ammon zum Sieden erhitzt, liefert nach wiederholtem Filtriren und Erhitzen aufser Zinkoxyd eine Lösung, die Chlorammonium und freies Kreatinin enthält, wie näher bewiesen wurde.

G. Stillingfleet Johnson[1]) berichtete des Weiteren über *Kreatinin* des *Harns*. Die Reaction mit Pikrinsäure und Alkali auf Glycose im Harn zeigt immer die Anwesenheit von reducirenden Agentien; die Frage, ob diese Reduction wirklich von Glycose herrührt, ist noch nicht endgültig abgemacht. Das reducirende Agens in normalem Harn liefs sich durch längeres Kochen mit Kalihydrat fortschaffen; nur die Harnsäure, die ja auch reducirendes Vermögen besitzt, wird dabei nicht zerstört; die Menge des reducirenden Productes ist eine solche, dafs ihre Wirkung auf alkalische Kupferlösung der von 1,34 g Glycose per Liter normalen Harns entspricht; das Product läfst sich nicht durch Fällen mit normalem oder basischem Bleioxyd, Barytwasser, Ammon, Alkohol entfernen; dagegen läfst es sich durch eine concentrirte Lösung von Quecksilberchlorid fällen. J. Greene[2]) hat früher den mit letzterem erzeugten Niederschlag im normalen Harn untersucht; seine Analyse entsprach der Formel $C_{16}H_{30}N_{6}O_{16}$. Maly[3]) beschrieb eine Methode zur Darstellung von Kreatinin durch Fällen von Harn mit Quecksilberchlorid, trotz dieser Untersuchungen hat man jedoch später Quecksilberchlorid als Fällungsmittel für Eiweifs im Harn vorgeschlagen, und der durch dieses Reagens hervorgebrachte Niederschlag ist als eine Harnstoffverbindung betrachtet worden. Johnson hat bei Seinen Versuchen eine bei 16° gesättigte Quecksilberchloridlösung angewandt; Quecksilber-

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **43**, 493; vgl. JB. f. 1887, 662 f. — [2]) British medical Journ., 10. May 1879; in den JB. nicht übergegangen. — [3]) JB. f. 1871, 748.

chlorid allein fällt nur sehr langsam im Laufe von mehreren Tagen; wenn man aber den frischen Harn mit $^1/_{20}$ Vol. einer kalt gesättigten Lösung vom Natriumacetat, dann mit $^1/_4$ Vol. Quecksilberchloridlösung versetzt und unmittelbar danach filtrirt, so wird das reducirende Agens im Laufe von 48 Stunden aus dem Filtrat vollständig ausgeschieden; der sogleich gebildete, auf dem Filter gebliebene Niederschlag enthielt Harnsäure. Der Quecksilberniederschlag der reducirenden Base bildet mikroskopische, sphärische Massen; er wird durch Ammon nicht geschwärzt; wird er aber mit Wasser gekocht, so schwärzt sich der ungelöste Rückstand mit Ammon; die Verbindung mufs demnach mit kaltem Wasser gewaschen werden. In Wasser suspendirt und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt, wird eine saure Lösung gebildet, die sowohl Kaliumpikrat als alkalische Kupferlösung reducirt. Im Durchschnitt wurden in einer Versuchsreihe 5,7 g der Quecksilberverbindung, in einer anderen 7,10 g aus jedem Liter Harn erhalten; das Gewicht des entstandenen Quecksilbersalzes ist mit dem Reductionsvermögen des angewandten Harns proportional. Die in dem Salz enthaltene Base ist *Kreatinin*; aus Harn, welcher in 24 Stunden producirt war, wurden 1,77 g dieser Base erhalten. Die Formel des *Quecksilbersalzes* war $4(C_4H_5HgN_3O . HCl) . 3 HgCl_2 . 2H_2O$. Aus der rohen Quecksilberverbindung wurde das *Chlorhydrat* der Base durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff, Entfärben des Filtrats mit Thierkohle und Verdampfen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure erhalten; die Krystalle sind nach dem Waschen mit wenig Alkohol rein und bei 100° beständig; die Formel ist $C_4H_7N_3O . HCl$. Dieses Chlorhydrat ist sehr leicht in Wasser und leicht in Alkohol löslich; die wässerige Lösung liefert mit Quecksilberchlorid erst nach Zusatz von Natriumacetat einen Niederschlag; Nessler's Reagens giebt einen gelben Niederschlag, der bald schwarz wird, indem Reduction eintritt. Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischem Platinchlorid gelbe, wasserfreie, mikroskopisch dendritische Krystalle, die nach Lösen in Wasser und Abdampfen orangefarbene Prismen, $2(C_4H_7N_3O . HCl) . PtCl_4 . 2H_2O$, liefern, welche bei 100° das Wasser verlieren, indem das wasserfreie Salz entsteht. — Aus dem in 15 Thln. Wasser ge-

... wurde das freie Kreatinin durch Zersetzung ... nitratfreiem Bleihydroxyd, sowie Einengen ... Vacuum über Schwefelsäure erhalten. — Das ... Quecksilbersalz ist im Stande, drei verschiedene ... Kreatinin zu liefern, je nach den Methoden, welche ... darstellung angewandt werden. Wird bei der Dar... beim Erhitzen angewandt, so erhält man nadelförmiges ... (*efflorescirendes Kreatinin*), welches als das wirkliche ... aus Harn betrachtet werden kann; werden ferner die ... von dem Bleioxychlorid bei 60° eingeengt, so er... beim Erkalten rechtwinkelige Tafeln, die wasserfrei und ... mit alkalischer Reaction löslich sind; die Lösung ... im Vacuum über Schwefelsäure efflorescirendes Kreatinin. ... dagegen bei der Präparation die Waschwässer von dem Quecksilbersulfid über Dampf concentrirt, die concentrirte Lösung ... Verdünnen und Entfärben durch Thierkohle filtrirt und ... über Dampf concentrirt, so liefert das über Schwefelsäure im Vacuum erhaltene Chlorhydrat nach gewöhnlicher Behandlung wasserfreie, quadratische oder rectanguläre Tafeln, deren wässerige Lösung beim Abdampfen wieder tafelförmige und nicht efflorescirende Krystalle liefert. Diese Form wird *„tafelförmiges β-Kreatinin aus Harn"* bezeichnet, während das vorher genannte *„tafelförmiges α-Kreatinin aus Harn"* genannt wird. — Das efflorescirende Kreatinin liefert, in kaltem Wasser gelöst, nach Eindampfen der Lösung über Schwefelsäure im Vacuum wieder efflorescirendes Kreatinin; die Krystalle sind rechtwinkelige, durchsichtige Prismen; beim Lösen in Wasser bei 60° und Abdampfen der Lösung bei dieser Temperatur bis zur Krystallisation wird die β-Verbindung erhalten; wird die efflorescirende Verbindung in Wasser bei 100° gelöst und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure eingeengt, so entsteht die α-Verbindung, die beim Lösen in Wasser bei 60° und Erhitzen der Lösung auf diese Temperatur in einer Stunde nach Abdampfen über Schwefelsäure im Vacuum die efflorescirende Verbindung liefert. Das *efflorescirende Kreatinin* hat die Formel $C_4H_7N_3O . 2H_2O$, sowie auch das *α-Kreatinin*. Beide liefern ein *Goldchloriddoppelsalz*, $C_4H_7N_3O . HCl . AuCl_3$, welches goldgelbe

Farbe besitzt und bei 100⁰ beständig ist. — Das efflorescirende Kreatinin mit 2 Mol. H_2O ist in 10,6 Thln. Wasser bei 14⁰ löslich; das α-Kreatinin ist in 10,78 Thln. Wasser bei 17⁰ löslich; das aus Kreatin (Fleisch) erhaltene *Kreatinin* ist in 11,5 Thln. Wasser löslich (Liebig); 1 Thl. *α-Kreatinin* ist in 362 Thln. absolutem Alkohol bei 17⁰ löslich, während Kreatinin aus Kreatin in 102 Thln. absolutem Alkohol bei 16⁰ sich löst (Liebig). Bezüglich des Reductionsvermögens des efflorescirenden Kreatinins gegenüber Pavy's ammoniakalischer Kupferlösung zeigten 12,5 g dieser Verbindung sich 10 g Glycose äquivalent; mit derselben Menge Glycose zeigten sich 12 g α-Kreatinin äquivalent, d. h. 2 Mol. Kreatinin entsprechen 1 Mol. Glycose; von Kreatinin aus Kreatin (Fleisch) entsprachen 3 Mol. 1 Mol. Glycose. — Man mufs aus diesen Resultaten schliefsen, dafs das Kreatinin aus Harn die reducirende Wirkung des normalen Harns hauptsächlich veranlafst und dafs die ganze reducirende Wirkung von Kreatinin und Harnsäure im Verein ausgeübt wird. Von dem Kreatinin aus Fleischkreatin unterscheidet sich das Kreatin aus Harn durch seine Löslichkeit, die Zusammensetzung des Platinsalzes, sein Reductionsvermögen und sein Absorptionsvermögen. — Das Kreatinin aus Harn wird durch Kochen seiner verdünnten Lösung (1:1000) in *Kreatin* überführt, welches auskrystallisirt und durch Lösen in Wasser, Kochen der Lösung mit Thierkohle, Filtriren und Krystallisation gereinigt wird. Dieses Kreatin aus Harn hat die Formel $C_4H_9N_3O_2 . H_2O$. Es wurde nach Liebig's Methode in *Kreatinin* überführt; das im Vacuum über Schwefelsäure erhaltene *Chlorhydrat* dieses Kreatinins bildete durchsichtige, bald undurchsichtig werdende Prismen von der Formel $C_4H_7N_3O . HCl . H_2O$; Kreatininchlorhydrat aus Fleisch enthielt etwas mehr Wasser (12,4 Proc.); das aus dem Harn gewonnene Kreatininchlorhydrat war wasserfrei und unterscheidet es sich dadurch von den letztgenannten Chlorhydraten. Aus dem Kreatininchlorhydrat, welches von dem aus Harn dargestellten Kreatin erhalten war, wurde mit Bleihydroxyd ein Kreatinin erhalten, welches bald dem efflorescirenden, bald dem tafelförmigen Kreatinin ähnlich war. Fletcher hat die Kreatininkrystalle gemessen; Er fand,

dafs die tafelförmigen Krystalle des natürlichen und künstlichen Kreatinins dieselben Winkel wie die von Kopp und Heintz gemessenen besitzen; die Krystalle sind monoklin: $a:b:c = 1{,}235 : 1{,}116$; $y = 69^0\ 47'$; a (100), c (001), m (110), d ($\bar{1}01$). — Das *efflorescirende Kreatinin* ist monoklin: $a:b:c = 0{,}6114 : 2 : ?$; $y = 80^0 18'$; b (010), c (001), m (110), h (120), f (130), $bm = 58^0\ 55^1/_2{}'$, $cm = 81^0 42'$, $bh = 39^0 40^1/_2{}'$, $bf = 28^0 7'$, $ch = 83^0 45'$, $cf = 85^0 13'$. Das Kreatinin aus Kreatin von Harn enthält 2 Mol. H_2O; es bildet mit Platinchlorid nach dem Abdampfen über Schwefelsäure ein krystallinisches *Platinsalz*, $2(C_4H_7N_3O.HCl).PtCl_4.2H_2O$, welches in Wasser schwieriger löslich (1 : 24,4) ist, als das Platinsalz des natürlichen α-Kreatinins aus Harn; mit Goldchlorid entsteht ein *Golddoppelsalz*, $C_4H_7N_3O.HCl.AuCl_4$, in gelb glänzenden Tafeln; dieses Salz wird durch Aether zersetzt, während die Goldverbindung des natürlichen Kreatinins aus Harn dabei keine Zersetzung erleidet; diese Reaction läfst sich in alkoholischer Lösung der beiden Kreatinine mit Goldchlorid durch Zusatz von Aether zeigen. 1 Thl. Kreatinin aus Kreatin von Harn ist in 10,68 Thln. Wasser bei 16,5° löslich. Dieses Kreatinin aus Kreatin von Harn scheint in vier Modificationen zu bestehen, wie Johnson näher zeigt. Bezüglich seines Reductionsvermögens entsprechen 5 Mol. Kreatinin aus Kreatin von Harn 2 Mol. Glucose. Kreatinin aus Fleischkreatin zeigte eine schwächere Wirkung, indem 6 Mol. dieser Verbindung 2 Mol. Glucose entsprachen. — Hartley hat das Absorptions*spectrum* des *α-Kreatinins* aus Harn untersucht; die Resultate sind im Original schematisch angegeben. In einer Lösung von Kreatinin aus Fleisch wird das Absorptionsband sichtbar in 2 mm Dicke, wenn die Lösung etwas mehr als 1 Thl. Kreatinin in 1000 Thln. Wasser enthält; für die Base aus Harn ist es sichtbar bei einer Stärke von 1 : 5000.

E. v. Meyer[1]) berichtete über die *Einwirkung von Natrium auf Homologe des Cyanäthyls.* Als allgemein wichtiges Ergebnifs der Untersuchung wird hervorgehoben, dafs nur die Cyanide *primärer* Alkyle durch die Wirkung des Natriums in Basen von

[1]) J. pr. Chem. [2] 37, 396.

der Art des Kyanäthins und Kyanmethins umgewandelt werden. *Cyanpropyl* lieferte z. B. *Kyanpropin*, während *Cyanisopropyl* verschiedene schwierig zu fassende Verbindungen erzeugte. Zur *Darstellung von Kyanpropin*, $C_{12}H_{21}N_3$, wurde beinahe ganz wie bei der Darstellung von Kyanäthin [1]) verfahren; durch Behandlung von Natrium (8 g) mit Cyanpropyl (77 g) am Rückflußkühler ließ sich außer einem Kohlenwasserstoff (Propan) und Ammon nach Abdestillation des unveränderten Cyanpropyls (23 g) und Umkrystallisation des mit Wasser behandelten Rohproductes aus Aether reines Kyanpropin in weißen, zugespitzten, bei 115° schmelzenden Prismen erhalten, welche sich schon unter Wasser verflüssigen: 1 Thl. ist bei 23° in 1572 Thln. Wasser mit alkalischer Reaction löslich. — Die salzsaure Lösung des Kyanpropins liefert, mit Platinchlorid eingedunstet, das *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{21}N_3 . HCl)_2PtCl_4$, in schönen, rothgelben Prismen. Durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° im Rohre wird, wie beim Kyanäthin, die zugehörige *Oxybase*, $C_{12}H_{20}N_2O$, erhalten, welche bei 97,5° schmilzt; 1 Thl. dieser Base ist in 1497 Thln. Wasser löslich (23°); eine entsprechende *Silberverbindung*, $C_{12}H_{19}AgO$, wurde gleichfalls erhalten. — Mit Brom giebt Kyanpropin die *Bromwasserstoffverbindung des Bromkyanpropins*, die mit Ammon *Monobromkyanpropin* liefert, welches bei 80° schmelzende Nadeln bildet; außerdem wurde ein bromhaltiges Oel erhalten, welches mit Ammon ein Amid, wahrscheinlich das der *symmetrischen Diäthylbernsteinsäure*, liefert; diese Säure wurde aus dem Amid durch Kochen mit mäßig concentrirter Schwefelsäure erhalten, sie schmolz bei 190°. — *Isopropylcyanid* und Natrium reagirten unter ähnlichen Erscheinungen wie Propylcyanid und Natrium auf einander, wobei die Masse allmählich ziegelroth wurde. Aus dem Reactionsproduct löste Wasser Cyannatrium, Natron und isobuttersaures Natrium; das ungelöste Product lieferte Krystalle der *Verbindung* $C_{19}H_{34}N_6$ und ein Oel. Die Krystalle schmelzen, aus Benzol umkrystallisirt, bei 241° und liefern eine *Platinverbindung*, $(C_{19}H_{34}N_6 . 2 H_2PtCl_6)_2 . 5 H_2O$; in dem Oel wurde

[1]) JB. f. 1880, 397 f.

durch Einwirkung von mäfsig concentrirter Schwefelsäure Isobuttersäure nachgewiesen; demnach findet sich in dem Reactionsproduct der Einwirkung von Natrium auf Cyanisopropyl ein Körper, welcher durch Säuren leicht in Ammon und Isobuttersäure zersetzt wird; auch andere dieser Säure nahestehende Verbindungen sind in dem Oel enthalten; die zwischen 210 bis 220° siedende Fraction liefert, mit concentrirter Salzsäure behandelt, Hofmann's *Diisobutyramid* [1]). — Gleichzeitig mit der Isobuttersäure wurde in der Lösung das Salz einer *Base*, $C_{12}H_{22}N_2$, gefunden, die bei 136 bis 137° schmilzt, bei 100° sublimirt, bei der Oxydation unter Anderem *Diisobutyramid*, ferner ein *Platinchloriddoppelsalz*, $C_{12}H_{22}N_2 . 2 H_2PtCl_6 . 2 H_2O$, und ein *Silbersalz*, $(C_{12}H_{22}N_2)_2 . AgNO_3$, liefert; die Bildung von Diisobutyramid macht es wahrscheinlich, dafs die Base $C_{12}H_{22}N_2$ den Atomcomplex des ersteren, $C_3H_7-\overset{\|}{C}-NH-\overset{\|}{C}-C_3H_7$, enthält. — Die Ursache der Verschiedenheit der Reactionen von Natrium auf primäre Alkylcyanide und Isopropylcyanid kann nur in der Function gesucht werden, welche die α-Wassserstoffatome der beiden Arten von Cyaniden ausüben; die primären Nitrile haben deren zwei, die secundären nur eins, diese Wasserstoffatome werden bei der Polymerisirung mittelst Natrium verschoben; sind zwei solche vorhanden, so können sie mit dem Stickstoff eines Moleküls Cyanid zum Radical NH_2 zusammentreten, wie in Kyanmethin etc.; diese Bedingung ist bei Anwendung secundärer Nitrile nicht erfüllt. Tertiäre Nitrile werden, da sie keinen α-Wasserstoff enthalten, die normal polymeren Cyanuralkyle bilden.

Derselbe [2]) hat im Anschlufs an frühere Arbeiten [3]) über die Bildungsweise des *Kyanäthins* aus Cyanäthyl einige Mittheilungen gemacht. Bringt man Natrium zu Cyanäthyl, welches in der etwa gleichen Menge absoluten Aethers gelöst worden ist, so wird unter lebhafter Reaction und Aethanentwickelung ein weifser Niederschlag gebildet, welcher die eine Hälfte des zur Reaction gelangten Natriums als Cyannatrium, die andere wahrscheinlich als *Natriumäthylcyanid*, $CH_3-CHNa-CN$, enthält; die letztgenannte

[1]) JB. f. 1882, 803, 806. — [2]) J. pr. Chem. [2] 37, 411. — [3]) JB. f. 1880, 397.

Verbindung zerfällt mit Wasser unter theilweiser Lösung und Abscheidung eines Oeles, welches allmählich nach Verdunsten von beigemengtem Cyanäthyl zu schönen Krystallen erstarrt; diese Verbindung ist ein *Polymeres des Cyanäthyls*, vom Schmelzpunkt 47 bis 48° und Siedepunkt 257 bis 258°; sie besitzt kaum basische Eigenschaften und wird durch Säuren in Ammon und ein leicht flüssiges, stickstoffhaltiges Oel zerlegt, welches Silbersalze reducirt; sie wird ferner durch Natrium in der Wärme unter Bildung von Cyanäthyl zerlegt, welches wieder zum Theil in Kyanäthin übergeht. Kyanäthin entsteht nicht beim Einwirken von Natrium auf in Aether gelöstes Cyanäthyl, wenn man aber das oben genannte Gemisch von Natriumverbindungen mit Cyanäthyl auf 150° erhitzt, wird Kyanäthin gebildet. — Aus *Cyanmethyl* wird auch durch Einwirkung von Natrium eine schön krystallinische, polymere Verbindung erhalten.

Derselbe[1]) berichtete ferner als Beitrag zur Kenntnifs der Polymerisation von *Nitrilen* über *dimolekulares Cyanäthyl*, $C_6H_{10}N_2$. Zur Gewinnung dieser Verbindung wird Natrium (6 bis 7 g) in kleinen Stückchen schnell unter Umschütteln zu einer Lösung von Cyanäthyl (30 g) in der gleichen Menge absoluten Aethers gefügt; nach Erwärmen ist der weifse Niederschlag abzusaugen und nach Auswaschen mit nicht zu viel Aether in Wasser einzutragen, wobei unter theilweiser Lösung ein Oel abgeschieden wird, das im Laufe mehrerer Tage zu prachtvollen, tafelförmigen Krystallen erstarrt; die zerkleinerten Krystalle werden mit Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Wechselwirkung wird in folgender Weise erklärt: I. $Na_2 + 2C_2H_5CN = NaCN + C_2H_6 + C_2H_4NaCN$ und II. $C_2H_4NaCN + C_2H_5CN = C_6H_9NaN_2$. — Die neue Verbindung schmilzt bei 47 bis 48°, siedet bei 257 bis 258° (uncorr.) und ist fast unzersetzt destillirbar; die Dampfdichte entspricht der Formel; durch Erhitzen bis über den Siedepunkt (330 bis 340°) zerfällt die Verbindung in 2 Mol. Cyanäthyl; beim Schütteln mit Salzsäure scheidet sich Salmiak aus neben einem Oel, welches die Hälfte des Stickstoffs enthält und

[1]) J. pr. Chem. [2] 38, 336.

aus *α-Propionylcyanäthyl* oder *α-Cyandiäthylketon*, C_2H_5–CO –CH(CH_3)CN, vom Siedepunkt 190°, besteht. Daher kann das dimolekulare Cyanäthyl als *α-Imidopropionylcyanäthyl*, C_2H_5 –C(NH)–CH(CH_3)CN, betrachtet werden; es liefert, mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt, *Diäthylketon* [1]), vom Siedepunkt 100 bis 101°, aufser Ammon und Kohlensäure. — Das Propionylcyanäthyl wird durch Kali in Ammoniak und Propionsäure gespalten; nebenbei entsteht ein Silberlösung stark reducirender Körper. — Das Dicyanäthyl liefert durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung *Propylamin*; durch Einwirkung von Natrium auf die geschmolzene Verbindung entsteht Cyanäthyl, welches zum Theil in Kyanäthin übergeht. — Das α-Imidopropionylcyanäthyl steht zu Cyanäthyl in ähnlicher Beziehung, wie Aldol zum Acetaldehyd. Die Bildungsweise des weifsen Körpers (siehe oben) läfst sich dadurch erklären, dafs das nascirende Natriumcyanäthyl sich mit 1 Mol. Cyanäthyl derart vereinigt, dafs das Natriumatom von dem Kohlenstoffatom zu dem stärker elektronegativen Stickstoff des zweiten Moleküls Nitril wandert und gleichzeitig Kohlenstoffbindung eintritt: $C_2H_5CN + C(Na, H, CH_3)$–CN $= C_2H_5C(NNa)CH(CH_3)CN$.

Derselbe [2]) berichtete endlich über eine neue *Bildungsweise von Kyanäthin* [3]) und ähnlichen Basen. Durch Erhitzen von Cyanäthyl mit trockenem Natriumäthylat im Rohre auf 140° und Behandeln des Products mit Wasser ist das Nitril gröfstentheils in *Kyanäthin* umgewandelt, welches sofort rein erhalten wird. Auf diesem Wege hat Wache mit Erfolg aus dem *Benzylcyanid* das bisher noch nicht beschriebene *Kyanbenzylin* dargestellt.

R. Holzwart [4]) hat ein *dimolekulares Cyanmethyl* dargestellt. Die Wechselwirkung zwischen Natrium und Cyanmethyl in ätherischer Lösung verläuft analog der Wirkung von Natrium auf Cyanäthyl (s. o.), indem unter Entwickelung von Methan ein weifser Körper entsteht, welcher mit Wasser Cyannatrium und ein gelbes, bald erstarrendes Oel giebt; dieses giebt, aus einer

---

[1]) JB. f. 1872, 464, 488. — [2]) J. pr. Chem. [2] 38, 584. — [3]) JB. f. 1880, 397. — [4]) J. pr. Chem. [2] 38, 343.

Mischung von Aether und Ligroïn umkrystallisirt, schneeweifse Nadeln; bessere Ausbeute wird durch Auskochen des weifsen Productes mit wasserhaltigem Aether erhalten. Die Verbindung ist in Aether, Chloroform, Alkohol und Benzol leicht löslich, in Wasser nicht unbeträchtlich löslich, in Ligroïn schwer löslich und schmilzt bei 52 bis 53°; die Dampfdichte entspricht der Formel $C_4H_6N_2$. Durch Kochen mit Wasser bildet sich daraus unter Ammoniakentwickelung die krystallinische Verbindung $C_8H_8N_2O$, Blausäure und ein, Silberlösung reducirender Körper. — Mit *Acetylchlorid* in ätherischer Lösung bildet sich ein gelber, amorpher, leicht zersetzlicher Niederschlag, $(C_4H_6N_2)_2 . CH_3COCl$, welcher, durch Wasser zersetzt, ein weifses, krystallinisches, in heifsem Wasser leicht lösliches Pulver, $C_8H_9N_3$, liefert.

J. Troeger[1]) theilte, im Anschlufs an Meyer's[2]) Untersuchungen, über das Verhalten des *Cyanisobutyls* und *Cyanisoamyls* gegen *Natrium* Versuche mit. *Kyanbutin*, $C_{15}H_{27}N_3$, wurde aus Natrium (4 g) und Cyanisobutyl (40 g), $CH(CH_3)_2CH_2CN$, erhalten; dabei wurde ein Kohlenwasserstoff (Triphenylmethan) entwickelt. Die freie Base wurde als zähes Oel erhalten, welches allmählich zu sternförmig gruppirten Krystallen erstarrte. *Salzsaures Kyanbutin*, $C_{15}H_{27}N_3 . HCl$, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung erhalten, bildet Krystalle, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen; aufserdem wurde das *Platindoppelsalz*, $(C_{15}H_{27}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, dargestellt. Die zugehörige *Oxybase*, $C_{15}H_{25}N_2(OH)$, liefs sich durch Erhitzen von Kyanbutin mit Salzsäure oder besser durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Eisessiglösung, Kochen mit Wasser und Zusatz von Ammon erhalten; sie schmilzt bei 88 bis 89°. Durch Erhitzen von Kyanbutin mit Jodmethyl auf 160° und Ausziehen mit Wasser in der Hitze erhält man *jodwasserstoffsaures Methylkyanbutin*, $C_{15}H_{26}(CH_3)N_3 . HJ$. *Kyanamylin*, $C_{19}H_{33}N_3$, aus Natrium (3,5 g) und Isoamylcyanid (Capronitril) (40 g) erhalten, bildet ein erst nach mehrtägigem Stehen krystallisirendes Oel. Die krystallisirte Verbindung ist eine schwache Base, schmilzt bei 53° und ist in den gewöhnlichen

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 37, 407. — [2]) Oben, S. 742 f.

Lösungsmitteln leicht löslich; das *salzsaure Salz* bildet ein weifses hygroskopisches Pulver, das *Platinchloriddoppelsalz*, $(C_{18}H_{33}N_3HCl)_2 . PtCl_4$, schöne, rothgelbe Krystalle. Die *Oxybase*, $C_{18}H_{31}(OH)N_2$, durch Einleitung von salpetriger Säure in die Eisessiglösung erhalten, bildet lange, weifse Nadeln und ist nur schwach basisch. Das *Platindoppelsalz* dieser Oxybase, $(C_{18}H_{32}N_2O . HCl)_2PtCl_4$, wurde aus weingeistiger Lösung durch Verdunsten dargestellt.

G. Patein [1]) hat *Cyanverbindungen der Sulfine* untersucht; während Gauhe durch Erhitzen einer weingeistigen Lösung von Triäthylsulfinjodid mit Cyansilber die Verbindung $(C_2H_5)_3SCN$ dargestellt hat, gelang es Patein durch Vermischen einer Lösung von *Triäthylsulfinjodid* in 90 procentigem Weingeist mit überschüssigem *Cyansilber* bei gewöhnlicher Temperatur, Filtriren und Abdampfen des Filtrats im Vacuum die *Verbindung* $(C_2H_5)_3SCN . AgCN$ zu erhalten, welche durch Lösen in wenig absolutem Alkohol und Zusatz von Aether gereinigt wird; der ausgeschiedene Syrup krystallisirt leicht im Vacuum über Schwefelsäure. Auch die entsprechende *Methylverbindung* $(CH_3)_3SCN . AgCN$ wurde in analoger Weise dargestellt und durch Zusatz von Aether in nadelförmigen Krystallen erhalten; ebenso die *Trimethyl-*, *Triäthyl-*, *Diäthylmethyl-* und *Dimethyläthylverbindungen*. Alle diese Verbindungen, mit Ausnahme der Trimethylverbindung, sind zerfliefslich, um so mehr, je mehr Alkohol in das Radical eintritt; sie werden durch Wasser unter Abscheidung von Cyansilber theilweise zersetzt, krystallisiren gut, sind in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich, schmelzen unzersetzt, zersetzen sich aber bei höherer Temperatur in Cyansilber und Cyansulfin; mit Säuren liefern sie das entsprechende Sulfinsalz, Blausäure und Cyansilber.

Urethane, Harnstoffe, Sulfoharnstoffe etc.

Johannes Meister [2]) berichtete über eine *Condensation zwischen Acetessigäther und Urethan*; eine solche findet nur sehr

[1]) Compt. rend. **106**, 861. — [2]) Ann. Chem. **244**, 233.

langsam bei gewöhnlicher Temperatur statt und nur Spuren des Condensationsproductes werden gebildet; auch durch Kochen der genannten Verbindungen am Rückflufskühler wird die Ausbeute nicht gesteigert, dagegen wurde beim Erhitzen von 10 g Urethan und 20 g Acetessigäther mit 10 ccm Aether nebst einer geringen Menge Salmiak im Rohre (8 bis 10 Stunden auf 140 bis 150°) nach Abdestillation des Aethers und Waschen des rückständigen Oels mit verdünnter Kalilauge ein dunkelrothes, nach Destillation mit Wasserdampf farbloses Condensationsproduct erhalten, welches dem wässerigen Destillat durch Ausschütteln mit Aether entzogen wurde; nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde der Aether abdestillirt und so 7,5 bis 8 g eines farblosen, aromatisch riechenden Oels erhalten, welches in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich und mit Wasserdämpfen flüchtig ist; es destillirt im Vacuum unter Zersetzung bei 238°. Nach längerem Stehen, sofort in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz, erstarrt das Oel zu langen, spiefsigen Nadeln, die bei 29° schmelzen. In alkoholischer, selbst sehr verdünnter Lösung giebt es mit Eisenchlorid eine tief bordeauxrothe Färbung. Die Wirkung des Salmiaks bei der Darstellung dieser Verbindung beruht wahrscheinlich auf der Dissociation desselben in Ammon und Salzsäure, welche letztere durch Wasserentziehung wirksam ist. Die Formel der Verbindung ist $C_9H_{15}NO_4$, sie entspricht einem *carboxäthylirten β-Amidocrotonsäureäther*, $CH_3-[C-(NHCO_2C_2H_5)]=CH-CO_2-C_2H_5$; dieser Aether ist gegen Säuren, selbst verdünnte Salzsäure, äufserst unbeständig; concentrirte Salzsäure zerstört ihn augenblicklich, indem Kohlensäure, Ammon, Chloräthyl und Aceton gebildet werden; dagegen verträgt die Verbindung stundenlanges Kochen mit concentrirter Kalilauge und ist in dieser Richtung dem Urethan ähnlich, welches nur sehr schwierig verseift wird. Alkoholisches Kali wirkt schon in der Kälte auf das in wenig Alkohol gelöste Condensationsproduct ein; dabei wird kohlensaures Kali sofort abgeschieden, indem sich gleichzeitig bei nicht zu verdünnten Lösungen Ammoniakgeruch bemerkbar macht. Das Filtrat von dem kohlensauren Kali lieferte nach Neutralisation mit Kohlensäure oder concen-

trirter Salzsäure, Abfiltriren vom ausgeschiedenen Kalisalz und Abdestillation des Weingeistes eine dicke, trübe Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit sich in zwei Schichten, von welchen die untere eine Kalisalzlösung, die obere ein aromatisch riechendes Oel bildete, trennte. Das Oel wurde mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Verdunsten der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung blieb ein aromatisch riechendes, dunkelrothes Oel zurück, welches durch Destillation mit Wasserdampf farblos und rein erhalten wurde. Die Formel der Verbindung ist $C_{12}H_{23}NO_6$; die Structurformel ist noch nicht endgültig festgesetzt; wahrscheinlich entsteht die Verbindung aus zwei Molekülen des *carboxäthylirten β-Amidocrotonsäureäthers*, indem ein Molekül die Gruppe $-CO_2C_2H_5$, das andere die Gruppe $-NH-CO_2C_2H_5$ abspaltet, und die Reste sich unter Anlagerung von 2 Mol. H_2O zusammenlagern; danach würde die Structurformel $CH_3-C(OH,NH)-CH_2-CO_2C_2H_5, CH_3-C(OH)-CH_2-CO_2C_2H_5$ sein. Mit Barythydrat im Rohre auf 130° erhitzt, liefert die Verbindung Kohlensäure, Essigsäure, Ammoniak und Aceton. Durch Einwirkung von Brom auf das in Wasser suspendirte Condensationsproduct $C_9H_{13}NO_4$ (2 g), bis das Wasser bleibende Gelbfärbung annimmt, Waschen des öligen Products mit Natriumcarbonat in verdünnter Lösung bis zur bleibenden alkalischen Reaction und Extraction mit Aether wurde nach dem Verdunsten der mit Chlorcalcium getrockneten, ätherischen Lösung ein stechend riechendes, hellgelbes, auch in Kältemischungen unkrystallisirbares Oel (3,5 g) erhalten, welches mit Wasserdämpfen flüchtig und in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Die Formel der entstandenen *Verbindung* ist $C_9H_{14}Br_3NO_4$; die Ausbeute beträgt 82 Proc. der theoretischen. Die Constitutionsformel dieser Verbindung ist wahrscheinlich $CH_3-CBr(-NHCO_2C_2H_5)-CBr_2-CO_2C_2H_5$. Dasselbe Product wird mit geringerer Ausbeute erhalten durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstoff auf das in letzterem gelöste Condensationsproduct $C_9H_{13}NO_4$. Durch Einwirkung von Chlor auf dieses wird keine analoge Chlorverbindung gebildet; das entstandene Oel zeigt immer wech-

selnde Zusammensetzung; vielleicht ist ein Trichlorderivat gebildet worden, welches langsam unter Verlust von Chlor in ein Monochlorderivat übergeht. — Der *carboxylirte β Amidocrotonsäureäther*, $C_9H_{15}NO_4$, liefs sich auch durch Einwirkung von *Chlorkohlensäureäther* auf *Paraamidoacetessigäther* erhalten; Paraamidoacetessigäther [1]) (2 Mol.) wurde mit Chlorkohlensäureäther (5,4 g) mehrere Stunden am Rückflufskühler im Oelbade auf 130° erwärmt; nach Aufnehmen mit Kalilauge wurde der Kolbeninhalt mit Wasserdämpfen destillirt, das destillirende Oel dem Destillat mit Aether entzogen, die ätherische Lösung getrocknet und im Vacuum verdunsten gelassen. Das zurückgebliebene Oel zeigte ganz die Eigenschaften der Verbindung $C_9H_{15}NO_4$, und die für diesen Körper oben gegebene Constitutionsformel wird durch diese Darstellungsweise bestätigt. Der Bildungsprocefs verläuft nach der Gleichung $C_3H_5ClO_2 + C_6H_{11}NO_2 = C_9H_{15}NO_4 + HCl$; die Ausbeute betrug 15 Proc. der theoretisch möglichen. Dieser carboxäthylirte β-Amidocrotonsäureäther (5 g) wird durch Erhitzen mit höchst concentrirtem alkoholischem Ammoniak (10 ccm) im Rohr auf 160 bis 170° während mehrerer Stunden und Abdestilliren des Alkohols in einen aus verfilzten Nädelchen bestehenden Krystallbrei verwandelt, welcher nach Absaugen und mehrfacher Umkrystallisation aus Alkohol kleine, bei 131° schmelzende Nadeln liefert, welche in Wasser und Aether unlöslich sind und mit heifsem Wasser vollständig zersetzt werden; in heifsem Alkohol ist die Verbindung leicht, in kaltem schwer löslich; übersättigte Lösungen werden sehr leicht gebildet. Die Analyse zeigte, dafs kein β-Uramidocrotonsäureamid entstanden war, sondern ein Körper, dessen Zusammensetzung sich von der des Amids durch den Mehrgehalt der Elemente des Alkohols unterscheidet: $C_7H_{15}N_3O_3 = C_5H_9N_3O_2 + C_2H_6O$; doch war es nicht möglich, Alkohol zu entfernen, da schon bei 50° Zersetzung eintrat, während über Schwefelsäure im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach vier Wochen keine Aenderung eintrat; wahrscheinlich ist der Alkohol nicht als Krystallalkohol, sondern fester gebunden

[1]) JB. f. 1882, 844.

vorhanden. Ueber die bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Verbindung $C_9H_{15}NO_4$ vor sich gehenden Processe werden einige theoretische Bemerkungen gemacht, indem die Wirkung durch einige Versuche von Claisen[1]) beleuchtet und mit diesem Resultate parallelisirt wird; bezüglich dieser mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Versuche, Ammoniak aus dem Körper $C_7H_{15}N_3O_3$ abzuspalten, gelangen weder durch Kohlensäure, Eisessig oder trockenen Chlorwasserstoff, die entweder gar nicht, oder auch vollständig zerstörend wirkten. Die Ausbeute des Körpers $C_7H_{15}N_3O_3$ betrug in den günstigsten Fällen 71,4 Proc. der theoretisch möglichen; die Reaction ist eine umkehrbare: wird der Körper längere Zeit in alkoholischer Lösung mit Thierkohle am Rückflufskühler gekocht, so können nur $^2/_3$ desselben zurückgewonnen werden; der Rest ist in die ursprüngliche Verbindung $C_9H_{15}NO_4$ übergegangen. Ebenso wurde Behrend's *β-Uramidocrotonsäureäther*[2]) durch Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 160° während mehrerer Stunden in den *carboxäthylirten β-Amidocrotonsäureäther* überführt; nach Abdunsten des Alkohols und Erwärmen des rückständigen Krystallbreies mit verdünnter Kalilauge, wodurch unveränderter Aether verseift wurde, liefs sich das abgeschiedene Oel mit Aether extrahiren und nach dem Verdunsten der getrockneten, ätherischen Lösung rein gewinnen. Durch Einwirkung von Ammoniak liefs Behrend's Aether sich in das oben erwähnte Amid, $C_7H_{15}N_3O_3$, überführen; zu diesem Versuche wurde nicht der reine Aether, sondern das rohe, getrocknete Condensationsproduct von Harnstoff und Acetessigäther verwandt; dieses Product (15 g) wurde mit alkoholischem Ammoniak (30 ccm) etwa zwei Stunden im Rohr auf dem Wasserbade erhitzt; nach dem Erkalten schieden sich geringe Mengen von *Methyluracil* aus; bei weiterem Eindampfen wurde eine Krystallmasse erhalten, die nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 131° und die Zusammensetzung des genannten Amids zeigte. Der genetische Zusammenhang der drei Körper $C_9H_{15}NO_4$, $C_7H_{12}N_2O_3$ und $C_7H_{15}N_3O_3$ wird durch die Constitutions-

---

[1]) JB. f. 1887, 1366 f. — [2]) JB. f. 1885, 654.

formeln $CH_3-C[-NHCO_2C_2H_5, =CH-]-CO_2C_2H_5$; $CH_3-C[-NHCONH_2, =HC-]-CO_2C_2H_5$ und $CH_3-C[-NHCONH_2, =CH-]-C[-OH, -NH_2, -OC_2H_5]$; die Richtigkeit der letzten Constitutionsformel ist jedoch zweifelhaft, da auch andere Combinationen möglich sind, wie in der Abhandlung näher erörtert wird. Beim Kochen des Körpers $C_7H_{15}N_3O_3$ mit Wasser wird er in Harnstoff, Aceton, Alkohol, Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Concentrirte Kalilauge wirkt nicht vollständig zerstörend auf das *β-Uramidocrotonsäureamid* ein; wird die Verbindung in kochende Kalilauge (1 : 1) eingetragen, so wird unter Ammoniakentwickelung ein Oel gebildet, welches bald blätterig-krystallinisch erstarrt und dann in Wasser unlöslich, in Alkohol fast zerfliefslich ist; in Aether ist die Verbindung löslich, nur bleibt ein wenig unverändertes Ausgangsproduct ungelöst; nach Verdunstung des Aethers krystallisirt das zurückbleibende Oel nicht mehr. Die gebildete Verbindung hat die Formel $C_{11}H_{20}N_2O_4$; sie wird durch Säuren völlig zersetzt und liefert, mit Barythydrat im Rohr auf 130° erhitzt, Kohlensäure, Ammoniak und Aceton. — Bei der Einwirkung von Anilin auf das Condensationsproduct $C_9H_{15}NO_4$ konnte ein dem Amid analoges Anilid nicht erhalten werden; die gewonnene Verbindung lieferte bei der Analyse Zahlen, die mit keinem einheitlichen Product stimmen, sondern zwischen den für das Anilid und für Diphenylharnstoff berechneten liegen.

Sidney Skinner und S. Ruhemann[1]) berichteten ausführlicher[2]) über die *Wirkung von Phenylhydrazin auf Harnstoff* und einiger seiner Derivate. Folgendes ist nachzutragen: *Diphenylsemicarbazid*, $C_6H_5NH-CO-NHNHC_6H_5$, entsteht beim Erhitzen äquivalenter Mengen von *Monophenylcarbamid* und Phenylhydrazin unter Ammoniakentwickelung; das mit Aether gewaschene und dann mit Wasser ausgekochte Product wird aus Alkohol krystallisirt; die erhaltenen, rosettenförmig geordneten Nadeln schmelzen bei 170 bis 171° und sind in Aether und Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich. — Die von Skinner und Ruhemann untersuchten Carbazide und Semicarbazide

[1]) Chem. Soc. J. **53**, 550. — [2]) Vgl. JB. f. 1887, 685.

liefern mit einem oder wenigen Tropfen Kupfersulfat intensiv gefärbte Lösungen: *Diphenylcarbazid* giebt eine violette, nach Zusatz von Ammoniak scharlachrothe Färbung; *Diphenylsemicarbazid* eine weinrothe Färbung, welche durch Ammoniak oder Salzsäure verschwindet; *Phenylsemithiocarbazid* eine tiefblaue, durch Ammon nicht verschwindende Färbung. *Monophenylcarbamid* und *Monophenylthiocarbamid* geben mit Kupfersulfat keine Färbung; die Färbung ist demnach durch die Hydrazingruppe bedingt und rührt von der oxydirenden Wirkung des Kupfersulfats her; andere Oxydationsmittel, wie z. B. Quecksilberchlorid, bringen gleichfalls Farbenreactionen hervor. *Diphenylcarbazid-Mercurichlorid*, $CO(NHNHC_6H_5)_2 . HgCl_2$, aus einer wässerigen Lösung von Mercurichlorid mit einer alkoholischen Lösung von Diphenylcarbazid erhalten, wobei zuerst violette Färbung eintritt, bildet nach Umkrystallisation aus Alkohol platte Krystalle, die bei 135° plötzlich zersetzt werden; ein Tropfen der alkoholischen Mutterlauge bringt auf Filtrirpapier eine violette Färbung hervor. Diese Quecksilberverbindung wird durch Kochen mit Wasser zersetzt, indem eine schwarze Substanz gebildet wird, welche mit Ammon einen violetten Niederschlag einer Base liefert; diese Base ist in überschüssigem Ammon löslich und wird durch Kali roth gefärbt. — *Phenylhydrazin-Parabanat*, $C_3O_3N_2H_2 . 2(C_6H_8N_2) . 2H_2O$, entsteht aus Lösungen von Phenylhydrazin-Chlorhydrat und Parabansäure beim Zusatz von Natriumacetat oder beim Schütteln einer wässerigen Lösung der Base mit einer wässerigen Lösung der Säure; die Verbindung ist in Alkohol und Aether unlöslich, schmilzt bei 170° unter Zersetzung und wird durch Kochen mit Wasser unter Bildung von Hydrazid zersetzt; sie verträgt Trocknen bei 100°. — *Oxalurhydrazid*, $NH_2CONH(COCONHNHC_6H_5)$, durch Kochen der vorgenannten Verbindung mit viel überschüssigem Wasser nach dem Erkalten als gelbliche, geästelte, krystallinische Substanz erhalten, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether gar nicht löslich, schmilzt unter Zersetzung bei 215° und reducirt Kupfersulfatlösung mit grüner Färbung. Durch Vermischen der Lösungen von *Oxalursäure*, *Phenylhydrazin*chlorhydrat und Natriumacetat wird nicht

diese Verbindung, sondern *Phenylhydrazinoxalat* und Harnstoff erhalten. — *Anilinchlorhydrat* giebt mit Parabansäure in Gegenwart von Natriumacetat *Anilinparabanat* in dünnen, bei circa 250° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln, welche auch direct aus Anilin und Parabansäure entstehen. — *Phenylhydrazin-Alloxan* [1]) wurde beim Vermischen kalter, alkoholischer Lösungen von Alloxan und der freien Base in kurzer Zeit als sehr unbeständiger Niederschlag erhalten; die Zusammensetzung ist wahrscheinlich $CO(NHCO)_2C(OH)NHNHC_6H_5$; mit überschüssigem Alloxan liefert die Verbindung *Alloxantin*. — *α-Phenylpiperylthiocarbamid*, $N(C_5H_{10})CSNHC_6H_5$, entsteht beim Zusatz von Phenylisothiocyanat zu Piperidin als eine aus Alkohol umkrystallisirbare, bei 103 bis 104° schmelzende Substanz.

Ludwig Gattermann [2]) hat über *Harnstoffchloride* und deren synthetische Anwendung Untersuchungen ausgeführt. *Harnstoffchlorid* (Carbaminsäurechlorid), $Cl-CO-NH_2$ [3]), entstand, wenn bei circa 400° ein mäfsig starker Strom von Phosgen über 20 bis 30 g getrocknetem Salmiak in einem 200 bis 300 ccm fassenden Fractionirkolben geleitet wurde; das Phosgengas passirte zuerst eine mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche; die Röhren des angewandten Apparates müssen möglichst weit sein, um Verstopfungen vorzubeugen, und die Operation mufs an einem nicht allzu hellen Orte ausgeführt werden und bei nicht allzu hoher äusserer Temperatur vorgehen, um die Ausbeute nicht zu verschlechtern; nöthigenfalls kann das Condensationsrohr mit einem Wasserkühler umgeben werden. — Das Harnstoffchlorid destillirt als eine farblose Flüssigkeit in die einerseits mit dem Fractionirkolben, andererseits mit dem Abzuge verbundene, doppelt tubulirte Vorlage, welche bei hoher Lufttemperatur auch abgekühlt werden mufs. Dieses Chlorid besitzt einen zugleich an Salzsäure und Isocyansäure erinnernden heftigen Geruch; es hält sich bei niedriger Temperatur unter Abschlufs von Feuchtigkeit längere Zeit unzersetzt, wird aber bei mittlerer Temperatur zum Theil polymerisirt, zum Theil in Cyamelid verwandelt. Der Siedepunkt

[1]) Vgl. Pellizari, JB. f. 1887, 696. — [2]) Ann. Chem. **244**, 29 bis 74; vgl. JB. f. 1887, 677. — [3]) Vgl. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. **45**, 354 (1843).

liegt bei 61 bis 62°; bei vorsichtigem Destilliren wird mehr als die Hälfte in obiger Weise zersetzt, und selbst das Destillat ist nur scheinbar unzersetzt übergegangen, indem Isocyansäure und Salzsäure sich gebildet haben, welche dann bei niedriger Temperatur wieder zu Harnstoffchlorid vereinigt werden; bei niedriger Temperatur erstarrt bisweilen das Harnstoffchlorid zu prächtigen, mehr als zolllangen, derben Säulen, welche bei 50° schmelzen. Durch Wasser wird Harnstoffchlorid zu Salmiak und Kohlensäure umgesetzt; durch Aetzkalk spaltet es sich in Salzsäure und Isocyansäure; mit überschüssigem Alkohol liefert es Urethan, während überschüssiges Chlorid mit Alkohol Allophansäureäther bildet; bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Amine entstehen Harnstoffe; auch Aldehyde, Malonsäureäther, Zucker und andere Verbindungen werden von dem Chlorid heftig angegriffen. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenoläther werden in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Salzsäureabspaltung Carbonsäureamide gebildet. *Methylharnstoffchlorid* und *Aethylharnstoffchlorid* sind bereits beschrieben[1]); der Siedepunkt des letzteren wird nunmehr zu 92 bis 93° angegeben. Für die *Constitution* der Harnstoffchloride nimmt Gattermann an, dafs sie die den Säurechloriden charakteristische Gruppe –C=O–Cl, und demnach zugleich eine Amid- oder substituirte Amidgruppe enthalten, während Er Habich's und Limpricht's (l. c.), sowie neuerdings Hentschel's[2]) Annahme nicht beistimmt. — In Gemeinschaft mit Breithaupt untersuchte Gattermann ferner die *Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Alkohole.* Mit überschüssigem *Methylalkohol* liefert Harnstoffchlorid unter Zischen und heftiger Erwärmung, nach Versetzen des Productes mit Wasser, Ausziehen mit Aether und Verdunsten des Aethers *Carbaminsäure-Methyläther* als tafelförmige, bei 52° schmelzende Krystalle; fügt man dagegen zu überschüssigem Harnstoffchlorid langsam Methylalkohol, so wird ein festes, weifses Reactionsproduct erhalten, welches nach Versetzen mit Wasser und Umkrystallisation des weifsen

[1]) Gattermann und Schmidt, JB. f. 1887, 677; vgl. auch Habich und Limpricht, JB. f. 1858, 239: salzsaure Cyansäureäther. — [2]) In der JB. f. 1885, 590 ausgezogenen Abhandlung.

Niederschlages aus heifsem Wasser *Allophansäure-Methyläther*, $NH_2-CO-NH-CO_2CH_3$, in farblosen, bei 208° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln absetzt, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem wenig löslich sind. — Mit *Aethylalkohol* liefert Harnstoffchlorid in einem Fall Urethan, bei 49° schmelzend, in quantitativer Ausbeute, während andererseits *Aethylallophanat* entsteht. Mit Octylalkohol resultirt *Allophansäure-Octyläther*, $NH_2-CO-NH-CO_2C_8H_{17}$, als in heifsem Alkohol ziemlich leicht lösliche, in Wasser unlösliche, bei 155 bis 156° schmelzende, seideglänzende Nadeln. Mit *Cetylalkohol* in ätherischer Lösung liefert Harnstoffchlorid einen weifsen Körper, der sich nach Umkrystallisiren aus Alkohol als *Allophansäure-Cetyläther* erwies, der weifse, bei 70° schmelzende Blätter bildet. — Mit *Aethylenchlorhydrin* in ätherischer Lösung entsteht unter heftiger Reaction *Chloräthylcarbamat*, $NH_2-COOC_2H_4Cl$, welches in kaltem Wasser unlöslich ist, aus heifsem Wasser in farblosen, stark lichtbrechenden, bei 115° ohne Zersetzung schmelzenden Blättern krystallisirt. — Mit Aethylenalkohol im Ueberschufs reagirt Harnstoffchlorid heftig und liefert ein in Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w. schwer lösliches, in Wasser, Alkohol und Eisessig in der Wärme leicht lösliches Product, welches nur in Form krystallinischer Flocken gewonnen wird, bei 147 bis 149° schmilzt und aus *Aethylencarbamat*, $C_2H_4(OCONH_2)_2$, besteht. — Mit *Glycerin* (1 Mol.) liefert Harnstoffchlorid (3 Mol.) ein gelatinöses Product, welches nach Auswaschen mit Wasser und Krystallisation aus Eisessig aus *Glycerincarbamat*, $C_3H_5(OCONH_2)_3$, besteht; diese Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln, aufser Eisessig, unlöslich und krystallisirt in zu Drüsen vereinigten, bei 215° schmelzenden Nädelchen. — Mit *aromatischen Alkoholen* reagirt Harnstoffchlorid noch leichter; mit ätherischem *Phenol* wird leicht und quantitativ *Phenylcarbamat* (Nadeln vom Schmelzpunkt 143°)[1]) erhalten. *Thiophenol* lieferte *Phenylthioallophanat*, $NH_2-CO-NH-CO.SC_6H_5$, wenn überschüssiges Harnstoffchlorid angewandt wurde; die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden, bei 218° schmelzenden Blätt-

[1]) JB. f. 1869, 429 (Carbaminsäure-Phenol).

chen. Mit *α-Naphtol* liefert Harnstoffchlorid, in molekularen Mengen zusammengebracht, *α-Naphtylcarbamat*, $NH_2-CO_2C_{10}H_7$, welches, aus Alkohol krystallisirt, büschelförmig gruppirte, bei 158° schmelzende Nadeln bildet; mit *β-Naphtol* entsteht in der gleichen Weise *β-Naphthylcarbamat*, welches in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ziemlich leicht löslich, in Wasser fast unlöslich ist und aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 187° schmelzen. — Mit *Thymol* lieferte *überschüssiges* Harnstoffchlorid *Thymolallophanat*, $NH_2-CO-NH-CO_2C_6H_3(C_3H_7, CH_3)$, welches aus Alkohol als warzenförmig gruppirte, bei 190° schmelzende Kryställchen erhalten wird. Das durch Einwirkung von Harnstoffchlorid auf *Guajacol* entstehende *Guajacolcarbamat*, $NH_2-CO_2C_6H_4-OCH_3$, zeichnet sich durch grofse Krystallisationsfähigkeit aus; die Verbindung krystallisirt aus Alkohol oder heifsem Wasser in prächtigen, langen, farblosen, bei 127° schmelzenden Nadeln. — Auf mehrwerthige *Phenole* wirkt Harnstoffchlorid mit Leichtigkeit ein, doch wird hier gelinde Erwärmung empfohlen; mit ätherischem *Brenzcatechin* entsteht *o-Phenylencarbamat*, $C_6H_4=(NH_2-CO_2)_2$, welches aus Alkohol in feinen, weifsen, bei 178° schmelzenden Nadeln krystallisirt; mit *Resorcin* bildet sich *m-Phenylencarbamat*, welches aus Wasser oder Alkohol in glänzenden, farblosen, bei 194° schmelzenden Nadeln krystallisirt; mit *Hydrochinon* entsteht *p-Phenylencarbamat*, aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirend und bei 236° schmelzend. Mit *Pyrogallol* in ätherischer Lösung erhält man *Pyrogallolcarbamat*, $C_6H_3(OCONH_2)_3$, aus Alkohol in glänzenden, farblosen, bei 178° schmelzenden Blättern krystallisirend. Mit *Salicylaldehyd* lieferte Harnstoffchlorid ein stickstofffreies Reactionsproduct, welches mit dem sogenannten *Disalicylaldehyd* identisch war; das Harnstoffchlorid verhält sich demnach hier wie andere Säurechloride und dabei wird die oben erwähnte Annahme über seine Constitution gestützt. — Die Darstellung eines Carbamats bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Alkohole wird sich voraussichtlich dazu anwenden lassen, durch eine einfache Stickstoffbestimmung in dem gebildeten Carbamat die Anzahl der Hydroxylgruppen in der ursprünglichen Verbindung zu

bestimmen. — In Gemeinschaft mit G. Schmidt untersuchte Gattermann ferner die *Einwirkung der Harnstoffchloride auf Kohlenwasserstoffe*; die oben erwähnten Harnstoffchloride reagiren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Kohlenwasserstoffen unter Bildung von Säureamiden in solcher Ausbeute, dafs diese Methode in vielen Fällen als Darstellungsmethode der entsprechenden Säuren sich eignen dürfte. Wenn der Kohlenwasserstoff weniger werthvoll als das Chlorid war, wurde von ersterem das Doppelte der theoretischen Menge angewandt; im anderen Falle wurde das $1^1/_2$fache der theoretischen Menge des Harnstoffchlorids angewandt; aufserdem wurde die dreifache Menge des Kohlenwasserstoffs an Schwefelkohlenstoff zur Verdünnung hinzugefügt und in dieses Gemisch allmählich unter Umschütteln und nöthigenfalls Erwärmen im Wasserbade pulverisirtes Aluminiumchlorid (eine dem Harnstoffchlorid gleiche Gewichtsmenge) eingetragen; nach Beendigung der Reaction giefst man die Schwefelkohlenstoffschicht, aus welcher man etwas unveränderten Kohlenwasserstoff gewinnt, ab, wäscht das Reactionsproduct mit neuen Mengen Schwefelkohlenstoff und zersetzt es mit Wasser unter Kühlung; die Amide scheiden sich dadurch in fester Form ab und werden aus heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol einmal umkrystallisirt und dadurch rein und meistens prächtig krystallisirt erhalten. Zur Verseifung werden die reinen Amide mit wässeriger Kalilauge oder, wenn sie in heifsem Wasser nicht löslich sind, mit concentrirtem, alkoholischem Kali am Rückflufskühler, bis die Ammonentwickelung beendigt ist, gekocht; nach Abdampfen des Alkohols und Aufnehmen des Restes mit Wasser wird das unverseifte Amid den wässerigen Lösungen durch Aether entzogen; nach Ansäuern der wässerig alkalischen Lösung mit Salzsäure fallen die Säuren fast vollständig aus und werden aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Mit *Benzol* reagirt *Harnstoffchlorid* schwieriger, als mit den Homologen des ersteren, daher wird die Reaction durch Wärme unterstützt; es entsteht *Benzamid* mit fast quantitativer Ausbeute, aus Wasser in perlmutterglänzenden, bei 127° schmelzenden Blättern krystallisirend; durch Verseifung entsteht Benzoësäure. *Aethylharn-*

stoffchlorid und *Benzol* lieferte das bei 256 bis 260° destillirende und nach der Destillation sofort erstarrende *Aethylbenzamid*, C_6H_5–CO–NHC_2H_5, welches aus Alkohol in derben, glänzenden, bei 67° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Beim Verseifen entsteht Aethylamin und Benzoësäure. — Mit *Toluol* lieferte Harnstoffchlorid in der Kälte *p-Toluylsäureamid*, welches aus heifsem Wasser in blendendweifsen Nadeln oder grofsen, tafelförmigen Krystallen krystallisirt und bei 156° schmilzt; mit Kalilauge wird es quantitativ in *p-Toluylsäure*. Schmelzpunkt 179°, übergeführt; *Methylharnstoffchlorid* liefert mit Toluol das bereits beschriebene[1]) *methylsubstituirte p-Toluylsäureamid*; es wird mit Kali zu einer bei 179° schmelzenden Säure verseift. *Aethylharnstoffchlorid* und *Toluol* liefern *Aethyltoluylsäureamid*, C_7H_6–CO–NH–C_2H_5, aus Wasser in derben, glänzenden, bei 90° schmelzenden Nadeln krystallisirend; bei der Verseifung entsteht hier ebenfalls p-Toluylsäure. *Harnstoffchlorid* und *Cumol* liefern das *Amid der Cuminsäure*, $C_3H_7C_6H_4$–CO–NH_2, aus Wasser in farblosen, zwischen 155 und 160° schmelzenden Nadeln krystallisirend; es wird erst durch zweitägiges Kochen mit concentrirtem Kali verseift; die gebildete Säure schmilzt bei 116°; die Substitution hat in der Parastellung stattgefunden. *Harnstoffchlorid* und *o-Xylol* liefern ein *Amid* in langen, glänzenden, bei 130 bis 131° schmelzenden Nadeln, welches beim Verseifen die sog. *p-Xylylsäure* bildet; die Substitution ist in die Parastellung eingetreten. Mit *m-Xylol* entsteht das *Amid der Xylylsäure* in langen, glänzenden, bei 180° schmelzenden Nadeln[2]). Mit *p-Xylol* entsteht das *Amid der Isoxylylsäure* in farblosen, bei 186° schmelzenden Nadeln; mit *Cymol* trat keine Reaction ein. Mit *Pseudocumol* bildet sich das *Amid*, $(CH_3)_3C_6H_2$–CONH_2, aus Alkohol in glänzenden, bei 200 bis 201° schmelzenden Krystallen krystallisirend, welche beim Verseifen *Durylsäure* lieferten; *Mesitylen* führte zur Bildung der *Isodurylsäure*. Mit *Durol* wird das aus verdünntem Alkohol in atlasglänzenden Tafeln krystallisirende, bei 172 bis 173° schmelzende *Amid einer Tetramethylbenzoësäure*, $(CH_3)_4C_6H$–CONH_2, erhalten, welches äufserst

[1]) JB. f. 1887, 678; dort *p-Toluylmethylamid* genannt. — [2]) Ueber Xylylsäure siehe JB. f. 1868, 369.

wierig zu verseifen ist. Die Tetramethylbenzoësäure krystallit aus Alkohol in farblosen, bei 112° schmelzenden Nadeln. Mit *phtalin* entsteht in der Kälte *Naphtoësäureamid*, $C_{10}H_7CONH_2$, lches zur Trennung von etwas Naphtalin aus viel heifsem isser umkrystallisirt wird. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet seideglänzende, farblose, bei 202° schmelzende Blätter, die t Kali *α-Naphtoësäure* liefern. — Mit *α-Aethylnaphtalin* entsteht ich Ihm und Harris) *Aethylnaphtoësäureamid*, $C_2H_5-C_{10}H_6$ ONH_2, aus Alkohol in farblosen, bei 166° schmelzenden Nan krystallisirend; die entsprechende *Säure* krystallisirt in igen, lichtbrechenden Nadeln, die bei 132° schmelzen. Mit *enaphten* liefert Harnstoffchlorid das *Amid einer Acenaphtenbonsäure*, $C_{13}H_{11}ON$, in farblosen, bei 198° schmelzenden Blätn, welche mit Kali die bei 217° schmelzende, in farblosen deln krystallisirende *Acenaphtoësäure*, $C_{13}H_{10}O_2$, liefert. Mit *Thiotolen*, aber nicht mit *Thiophen*, gelingt die Reaction gegen rnstoffchlorid; da das entstandene Amid in Wasser ziemlich cht löslich ist, mufs die gesammte wässerige Flüssigkeit sammt m Niederschlage mit Aether ausgezogen werden. Das Amid det schöne, glänzende Nadeln, die bei 119° schmelzen und im Verseifen die *Methylthiophensäure*[1]) liefern. — Mit *Metathioxen* tsteht (nach Ihm und Zelinski) ein bei 115 bis 116° schmelides, in farblosen Nadeln krystallisirendes *Amid*, $(CH_3)_2-C_4HS$ ONH_2, welches durch Verseifen die entsprechende, bei 171 bis 2° schmelzende, in schönen Nadeln krystallisirende Säure fert. — Mit *Trimethylthiophen* entsteht ein aus Wasser gut krystllisirendes, bei 146 bis 147° schmelzendes *Amid*, $(CH_3)_3-C_4S$ ONH_2, welches eine aus Alkohol in derben, bei 207 bis 208° hmelzenden Nadeln krystallisirende Säure beim Verseifen liefert.

Phenoläther reagiren mit Harnstoffchlorid noch leichter als die hlenwasserstoffe; in Gemeinschaft mit Hefs führte Gatterann solche Synthesen aus. In ein Gemisch von 1 Mol. Phenolier, $1^1/_2$ Mol. Harnstoffchlorid und Schwefelkohlenstoff (der eifachen Gewichtsmenge des Phenoläthers) wurde pulverisirtes

[1]) JB. f. 1886, 1358.

Aluminiumchlorid (eine dem Harnstoffchlorid gleiche Gewichtsmenge) eingetragen und bisweilen anfangs im Wasserbade erhitzt; zur Vollendung der Reaction wurde schliefslich wieder kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, die Schwefelkohlenstoffschicht sodann abgegossen und das zurückgebliebene Reactionsproduct nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff durch Wasser zersetzt; das ausgeschiedene Amid wird aus heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Harnstoffchlorid und *Anisol* liefern *Anisamid*, $CH_3O-C_6H_4-CONH_2$, in langen, farblosen Nadeln oder in Tafeln, die in Wasser mäfsig leicht löslich sind und bei 162 bis 163° schmelzen. Henry's[1]) Angabe über den Schmelzpunkt dieser Verbindung beruht, wie Gattermann zeigt, auf einem Irrthum. Das Amid lieferte beim Verseifen nach Entfernung des noch unverseiften Amids mit Aether und Zusatz von Salzsäure farblose *Anissäure*, die aus verdünntem Alkohol in prächtigen, glänzenden Nadeln erhalten wurde. Mit *Phenetol* liefert Harnstoffchlorid das *Amid der p-Oxäthylbenzoësäure*, $C_2H_5O-C_6H_4-CO-NH_2$, aus verdünntem Alkohol in grofsen, derben Prismen krystallisirend, die bei 202° schmelzen; mit alkoholischem Kali wird das Amid nach mehrstündigem Erhitzen am Rückflufskühler verseift unter Bildung von *p-Oxäthylbenzoësäure*[2]); diese lieferte, mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 130° erhitzt, p-Oxybenzoësäure. — *o-Kresolmethyläther* und *Harnstoffchlorid* bilden leicht und mit fast quantitativer Ausbeute das *Amid der Methoxyltoluylsäure*, $CH_3O-C_7H_6-CONH_2$, welches aus verdünntem Alkohol in prächtigen, dendritisch verzweigten Krystallen anschiefst, die bei 144° schmelzen und beim Verseifen mit alkoholischem Kali die entsprechende Säure liefern; diese krystallisirt aus Wasser in farblosen, bei 193° schmelzenden Nadeln, sie ist mit Schall's[3]) *p-Oxy-m-toluylmethyläthersäure* identisch; sie enthält die Carboxylgruppe in der Parastellung zu Methoxyl. — *o-Kresoläthyläther* und Harnstoffchlorid bilden ein aus sehr verdünntem Alkohol in langen, farblosen, bei 167° schmelzenden Nadeln krystallisirendes

---

[1]) JB. f. 1869, 612. — [2]) JB. f. 1879, 760 (Aethyl-p-oxybenzoësäure). — [3]) JB. f. 1879, 689.

Amid, $C_2H_5O-C_7H_6-CONH_2$; die entsprechende Aethersäure krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 199° schmelzen; die Säure wird durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr zersetzt. — *p-Kresolmethyläther* und Harnstoffchlorid lieferten ein in farblosen Nadeln bei 163° schmelzendes *Amid* der von Schall[1]) dargestellten *p-Homosalicylmethyläthersäure*, welches beim Verseifen diese Säure lieferte; die Formel ist $CH_3O-C_7H_6-CONH_2$ und wird die Constitution näher erörtert; mit rauchender Salzsäure im Rohr erhitzt, lieferte die Säure *(α-)o-Oxy-m-toluylsäure*. — *p-Kresoläthyläther* gab ein aus verdünntem Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes *Amid*, $C_2H_5O-C_7H_6-CONH_2$, welches bei 152° schmilzt; durch Verseifen mit Salzsäure lieferte dies die gleiche, bei 151° schmelzende *Oxytoluylsäure*. — *Thymolmethyläther* und Harnstoffchlorid lieferten leicht ein aus schwach verdünntem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln krystallisirendes, bei 149° schmelzendes *Amid*, $CH_3O-C_{10}H_{12}-CONH_2$, welches mit Alkohol leicht übersättigte Lösungen bildet und nur schwer verseifbar ist; die entsprechende Säure ist früher von Leuckart und Schmidt[2]) dargestellt worden und krystallisirt in derben Nadeln, die bei 139° schmelzen; die Constitution der Säure ist nicht sicher festgestellt worden. — *Thymoläthyläther* reagirt schwieriger auf Harnstoffchlorid; das gebildete *Amid*, $C_2H_5O-C_{10}H_{12}-CONH_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 127° schmelzenden Nadeln; dasselbe ist schwer verseifbar und liefert eine in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche Säure, welche aus diesem in derben, bei 159° schmelzenden Prismen krystallisirt. — *Aethylenphenoläther* und Harnstoffchlorid reagiren heftig auf einander; das entstandene Amid konnte nur undeutlich krystallinisch erhalten werden; es ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich und wird am besten aus Eisessig umkrystallisirt; es schmilzt unter Zersetzung bei 280° und hat die Zusammensetzung $C_2H_4(O-C_6H_4-CONH_2)_2$. — *Brenzcatechindimethyläther* reagirt etwas schwierig mit Harnstoffchlorid; das Amid liefs sich nicht aus dem Reactionsproduct beim Versetzen

[1]) JB. f. 1879, 689. — [2]) JB. f. 1885, 590.

mit Wasser in fester Form ausscheiden; daher wurde das dabei resultirende Oel sofort mit concentrirtem, wässerigem Kali einen Tag lang gekocht; die Lösung lieferte dann bei Zusatz von Salzsäure *Veratrumsäure*; die Carboxylgruppe befindet sich auch bei dieser in der Parastellung zu einer Methoxylgruppe, $C_6H_3(OCH_{3[1]}, OCH_{3[2]}, COOH_{[4]})$ [1]. — *α-Naphtylmethyläther* liefert mit Harnstoffchlorid in erwähnter Weise leicht ein in heifsem Wasser fast unlösliches, in Alkohol ziemlich schwer löslisches Amid, $CH_3O-C_{10}H_6-CONH_2$, welches lange, seideglänzende, bei 234° schmelzende Nadeln bildet; mit alkoholischem Kali lieferte es eine entsprechende, bei 232° schmelzende Säure, die aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirte und durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schmelzen mit Kali entweder unveränderte Säure oder unter Abspaltung von Kohlensäure α-Naphtol lieferte. — Der zur Darstellung des Amids angewandte *α-Naphtylmethyläther* wurde nach einer von Henriques dem Verfasser (Gattermann) mitgetheilten, für die entsprechenden Aethylverbindungen anwendbaren Methode dargestellt, indem α-Naphtol (25 g), absoluter Methylalkohol (25 g) und concentrirte Schwefelsäure (10 g) vier Stunden am Rückflufskühler im Oelbade auf 125° erhitzt wurden, während ein kleiner Ueberdruck durch Quecksilber gehalten wurde; das Reactionsgemisch wurde in Wasser gegossen, die ölige Schicht von Naphtol durch Waschen mit Kali befreit und dann rectificirt; man erhält fast die theoretische Ausbeute. — *α-Naphtyläthyläther* und Harnstoffchlorid geben ein aus heifsem Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirendes *Amid*, welches bei 244° schmilzt; die entsprechende Säure schmilzt bei 214° und ist *Oxäthylnaphtoësäure*, $C_2H_5O-C_{10}H_{16}-COOH$, welche ein in kaltem Wasser schwer lösliches, in prächtigen, farblosen Blättern krystallisirendes *Natriumsalz*, $C_2H_5O-C_{10}H_6-COONa . 3 H_2O$, liefert. Das *Calciumsalz*, $(C_2H_5O-C_{10}H_6-COO)_2Ca . 3 H_2O$, bildet farblose Nadeln und ist ebenfalls schwer löslich. Es gelang auch hier nicht, die Oxäthylgruppe zu verseifen. — *β-Naphtylmethyläther* und Harnstoffchlorid geben ein aus Alkohol nur undeutlich krystalli-

---

[1] Vgl. JB. f. 1887, 1032.

sirendes *Amid*, $CH_3O-C_{10}H_{16}-CONH_2$, welches bei 186° schmilzt und nicht verseifbar ist; auch Aethylnitrit ist ohne Wirkung. — *β-Naphtyläthyläther* liefert ein aus Alkohol in prächtigen, grofsen Tafeln krystallisirendes *Amid*, $C_2H_5O-C_{10}H_6-CONH_2$, welches bei 161° schmilzt und sich nicht verseifen läfst.

A. P. N. Franchimont und E. Klobbie[1]) untersuchten einige *neue Harnstoffderivate. Nitrohydantoïn*, $NO_2-\overline{CH-NH-CO-NH-CO}$, durch Abdampfen einer Lösung von reinem Hydantoïn in dem fünffachen Gewichte wasserfreier Salpetersäure (acide nitrique réel) im Wasserbade erhalten, krystallisirt aus absolutem Alkohol in Prismen, sowie aus Wasser in Nadeln, und schmilzt bei 170° unter Zersetzung. — *Nitrolacetylharnstoff*, $NO_2-\overline{C(CH_3)-NH-CO-NH-CO}$, wird auf analoge Weise dargestellt und in theoretischer Ausbeute gewonnen; er krystallisirt aus Benzol in grofsen, rhombischen Tafeln, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas weniger, in Aether, Chloroform und Benzol sehr schwer löslich und schmilzt bei 148° unter Gasentwickelung. — *α-Ureïdopropionamid*, $CH_3-CH(NH-CONH_2)-CONH_2$, wurde bei der Darstellung von Lactylharnstoff nach Heintz einmal erhalten; es bildet, aus Alkohol krystallisirt, feine Nadeln, die in Wasser löslich, in Aether unlöslich sind; mit kochender Salzsäure entsteht Lactylharnstoff. Die Verbindung schmilzt bei 196°. Bei derselben Reaction entstand das *α-Ureïdopropionitril*, $CH_3-CH(NH-CO-NH_2)-CN$, welches aus Alkohol kleine, bei 106° schmelzende Prismen bildet, in Alkohol und Wasser sehr leicht, in Aether wenig löslich ist und mit Salzsäure Lactylharnstoff liefert. *Dinitroäthylencarbamid*, $NO_2-\overline{CH-NH-CO-NH-CH}-NO_2$[2]), durch Lösen von Aethylenharnstoff in Salpetersäure und Eingiefsen des Productes in Wasser erhalten, bildet farblose Prismen, die in Alkohol schwer löslich sind und bei 210° schmelzen. Mit Wasser gekocht, liefert es unter Kohlensäure-Abspaltung einen dem *Dinitroäthylendiamin* isomeren, bei 174° schmelzenden, stark sauren Körper, dessen concentrirte wässerige Lösung, mit Kalihydrat erhitzt, eine Kaliverbindung

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 7, 11. — [2]) Siehe das folgende Referat.

ausscheidet, ohne dafs dabei alkalische Dämpfe entwickelt werden. — *Dinitroglycoluril*, CO–NH–C(NO$_2$)–NH–CO–NH–C(NO$_2$)–NH, entsteht beim Auflösen von Glycoluril in Salpetersäure und Eingiefsen der Lösung in Wasser als ein in Alkohol schwer lösliches weifses Pulver, welches bei 217° sich zersetzt und beim Kochen mit Wasser unter Kohlensäure- und Stickoxydulentwickelung eine mit der *Hydantoïnsäure isomere* Verbindung [1]) liefert. *Glycoldimethyluril*, CO–N(CH$_3$)–CH–N(CH$_3$)–CO–NH–CH–NH oder CO–NH–CH–N(CH$_3$)–CO–NH–CH–N(CH$_3$), nach Schiff's Methode [2]) aus Glyoxal und Monomethylharnstoff erhalten, krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, schmilzt bei 260° und ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer und in Aether nicht löslich. Durch Behandlung mit Salpetersäure liefert es *Dinitroglycoldimethyluril* (siehe unten); diese Verbindung wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt; es ist ein weifses, beim Erhitzen entflammendes Pulver. *Isosuccinureïd*, CH$_3$CH–CO–NH–CO–NH–CO, durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Harnstoff und Isobernsteinsäure mit Phosphoroxychlorid dargestellt, bildet aus kochendem Wasser krystallinische Krusten; es wird durch Sublimation im luftleeren Raume bei circa 190° rein erhalten. Die Verbindung schmilzt bei 192°, ist in Alkohol und Wasser sehr leicht, in Aether wenig löslich.

Dieselben [3]) berichteten über einige *Ureïde und ihre Nitroderivate*. Während Sie früher in den oben erwähnten Nitroderivaten die Nitrogruppen an Kohlenstoff gebunden annahmen, wurden später Beobachtungen gemacht, welche mit Sicherheit den Schlufs zulassen, dafs die Nitrogruppen an Stickstoff gebunden sind. Dies wird durch den Zerfall des *Nitrohydantoïns* beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und *Nitroamidoacetamid*, $CH_2(NHNO_2)$–$CONH_2$, vom Schmelzpunkt 134°, dargethan, welcher Körper weiter unter Bildung von *Glycolamid* zerfällt. Das *Mononitro-*

[1]) Siehe das folgende Referat. — [2]) JB. f. 1867, 498. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 7, 236.

hydantoïn ist demnach $\overline{CH_2-N(NO_2)-CO-NH-CO}$. *Mononitroacetonylharnstoff*, aus Acetonylharnstoff und Salpetersäure erhalten, hat die Constitution $(CH_3)_2=\overline{C-N(NO_2)-CO-NH-CO}$; es ist wenig in Wasser, mehr in Alkohol, Aether und Chloroform löslich und zeigt den Schmelzpunkt 140 bis 141°. Seine oben angeführte Constitution ist dadurch bewiesen, dafs er durch Kochen mit Wasser unter Entwickelung von Kohlensäure und Stickoxydul *α-Oxyisobutyrilamid* und *α-Oxyisobuttersäure* liefert. *Dinitroäthylencarbamid* (siehe oben) oder — wenn man mit Franchimont und Klobbie für solche Körper, bei welchen der Harnstoffrest an einen Kohlenwasserstoffrest gebunden ist, den Namen „*Ureïne*" benutzt — *Aethylendinitroureïn* ist als $\overline{CH_2-N(NO_2)-CO-N(NO_2)-CH_2}$ aufzufassen; es bildet mit Natriumhydroxyd eine farblose, in Wasser lösliche Verbindung; diese wird durch Silbernitrat gefällt. Mit kochendem Wasser wird daraus *Aethylendinitramin*, $NH(NO_2)-CH_2-CH_2-NH(NO_2)$, gebildet, aus welchem ein charakteristisches Kupfersalz zu erhalten ist; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich Glycol und Aldehyd. — Das von dem früher erwähnten *Dinitroglycoluril*, $CO-NH-CH-N(NO_2)-CO-N(NO_2)-CH-NH$, oder *Acetylendinitrodiureïn* erhaltene Isomere der Hydantoïnsäure ist *Glycolureïn*, $\overline{CO-NH-CH(OH)-CH(OH)-NH}$. — Symmetrisches *Dinitroglycoldimethyluril* oder *Acetylendimethyldinitroureïn*, $CO-N(NO_2)-CH-N(CH_3)-CO-N(NO_2)-CH-NCH_3$, wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert. — *Glycoltetramethyluril* oder *Acetylentetramethylureïn*, $CO-N(CH_3)-CH-N(CH_3)-CO-N(CH_3)-CH-N(CH)_3$, aus Glyoxal und symmetrischem Dimethylharnstoff, durch Vermischen ihrer wässerigen Lösungen erhalten, schmilzt bei 217°, ist sehr leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether und Benzol löslich und liefert, mit Salpetersäure behandelt, *Acetylentrimethylmononitroureïn*, indem eine Gruppe CH_3 durch NO_2 substituirt wird; diese bei 225 bis 226° schmelzende Verbindung wird durch Kochen mit Wasser nicht

verändert. — *Dimethylglycoluril* oder *Dimethylacetylendiureïn*, $CO-NH-C(CH_3)-NH-CO-NH-C(CH_3)-NH$, aus wässerigen Lösungen von Harnstoff und Diacetyl erhalten, ist in Wasser schwer, in siedendem Alkohol leicht löslich, schmilzt nicht bei 290° und wird durch Salpetersäure in *Dimethylacetylendinitroureïn* überführt, indem der Wasserstoff der zwei dem CO benachbarten NH-Gruppen durch NO_2 ersetzt wird. Diese Verbindung läfst sich bei 230° noch nicht zersetzen. — Die Besprechung der Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome der Imidgruppen und des Einflufses, welcher von gewissen Atomgruppen auf diese ausgeübt wird, bildet den Schlufs der Abhandlung.

Carl von Kutschig [1]) hat durch *Einwirkung* von *Phosphorpentasulfid* auf *Harnstoff* einen Körper von der Formel $C_2H_8N_3PS_2O_2$, wahrscheinlich $NH_2-CO-NH-CO-S.PH.SNH_4$, demnach ein *Biuret*- oder *Allophansäurederivat*, dargestellt. Phosphorpentasulfid (2 Thle.) und Harnstoff (1 Thl.) werden, innig gemischt, auf dem Wasserbade im Kolben in der Weise erhitzt, dafs auch der Kolbenhals warm bleibt. Es bildet sich dann im Laufe von 20 bis 30 Minuten eine den ganzen Kolben erfüllende, blasige Masse, welche nach Uebergiefsen mit Wasser, wobei Schwefelwasserstoff entwickelt wird, Filtriren (nach dem Aufhören der Gasentwickelung) und Eindampfen des Filtrats erst Ammoniumphosphat und später die neue Verbindung liefert. Diese ist mehrfach aus Wasser umzukrystallisiren und zeigt dann farblose, monokline Krystalle, die sich in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol aber schwer lösen; die Substanz reagirt sauer; sie liefert zwei *Silbersalze*; in essigsaurer Lösung entsteht $C_2H_7N_3AgPS_2O_2$, in ammoniakalischer Lösung $C_2H_5N_3Ag_3PS_2O_2$. Bei der Behandlung mit Bromlauge oder directer Destillation mit Natron giebt sie nur ein Stickstoffatom ab; mit aufgeschlämmtem Bleioxyd entschwefelt, liefert sie Biuret, mit kochender Salzsäure behandelt, entsteht dieses, Phosphorsäure und etwas Ammon; wird sie mit Salzsäure im Kohlensäurestrome gekocht, so enthält die Lösung unterphos-

[1]) Monatsh. Chem. 9, 406.

phorige Säure: $C_2H_8N_3PS_2O_2 + 2H_2O = C_2H_5N_3O_2$ (Biuret) $+ H_3PO_3 + 2H_2S$.

F. Emich[1]) berichtete über die *Amide der Kohlensäure* im weitesten Sinne des Wortes. — Lossen und Schieferdecker[2]) bezeichneten solche Körper als Amide der Kohlensäure, die nach der Gleichung $m\,CO_2 + n\,NH_3 = C_mH_{3n-2p}N_nO_{2m-p} + p\,H_2O$ sich bilden oder zersetzen. Bei der Einwirkung von Kohlensäure, *Kohlenstoffoxychlorid* oder *Kohlensäureester* auf Ammon entstehen Carbaminsäure, Harnstoff, Guanidin, Cyanursäure, Melanurensäure und Cyanamid; für die fünf erstgenannten Verbindungen ist der Zerfall in Kohlensäure und Ammon unter Wasseraufnahme schon früher nachgewiesen worden. Aufserdem entstehen bei der Reaction, neben den genannten sechs Verbindungen, Körper, welche auch als Amide der Kohlensäure aufgefafst werden können, indem sie durch Zu- oder Austritt von Kohlensäure, Ammon oder Wasser gebildet werden; solche Körper sind: Cyansäure, Cyamelid, Carbonyldibiuret, Carbonyldiharnstoff, für welche der Zerfall in Kohlensäure und Ammon unter Wasseraufnahme nachgewiesen ist; weiter: Biuret, Dicyandiamidin, Biuretdicyanamid, Dicyandiamid, Amidodicyansäure, Biguanid, Melam, Mellon, Cyanilsäure, Mellonwasserstoff, Cyamelursäure, Cyanamidokohlensäure, Melamin und Ammelin sowohl als Melem (Klason)[3]) und Diamidocyanursäure. Für diese Körper wurde der Zerfall in Kohlensäure und Ammoniak unter Wasseraufnahme von Emich nachgewiesen; der fragliche Körper wird mit wässerig verdünnter Schwefelsäure im offenen Kolben abgedampft; man erhitzt längere Zeit bis zum Siedepunkt der concentrirten Säure, wobei die Zersetzung ohne wesentliche Bräunung eintritt. — Durch Digestion mit Kali bei 300° läfst sich für mehrere der genannten Substanzen die gleiche Zersetzung glatt bewerkstelligen, während solche Körper, wie Fulminursäure, Knallsäure oder andere, die mit den „Amiden der Kohlensäure" isomer sind oder in Zusammenhang stehen, nicht glatt in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen.

Br. Pawlewski[4]) berichtete über die Einwirkung von *Chlor-*

[1]) Monatsh. Chem. 9, 378. — [2]) JB. f. 1872, 694; f. 1873, 746. — [3]) JB. f. 1886, 541. — [4]) Ber. 1888, 401.

aceton auf *Diphenylsulfoharnstoff.* — Aus vorläufigen Versuchen wird gefolgert, dafs *Chlorkohlensäureäther* auf *Sulfoharnstoff* wirkt, indem erst eine Verbindung $NH_2-CS-NH-CO_2C_2H_5 . HCl$, vom Schmelzpunkt 117°, wahrscheinlich das Chlorhydrat der von Peitzsch[1]) dargestellten Verbindung $C_4H_8SN_2O_2$, entsteht, und dafs *Chloraceton* mit Sulfoharnstoff eine Verbindung $NH_2-CS-NH-CH_2COCH_3 . HCl$ liefert, welche bei 126° schmilzt und ein Platinsalz bildet; ebenfalls wirkt Chloraceton auf Amide, Chloressigester auf Sulfoharnstoff, aromatische Amine etc. — Durch Erhitzen von *Chloraceton* (2 Mol.) mit *Diphenylsulfoharnstoff* (1 Mol.) am Rückflufskühler erstarrt nach heftiger Reaction das Ganze zu einer festen krystallinischen Masse, die aus Chloroform in dicken, farblosen, chloroformhaltigen Tafeln krystallisirt; völlig rein wird das Product erhalten, wenn man im kleinen Mafsstabe im Reagensrohre mit überschüssigem Chloraceton arbeitet; man erhält dann quadratische, einige Centimeter lange Nadeln, welche nach Auswaschen mit Aether rein sind. Die reine Verbindung schmilzt bei 230 bis 232° (uncorr.) und ist *Diphenylacetonylsulfoharnstoff-Chlorhydrat*, $N(CH_2-CO-CH_3, C_6H_5)-CS-NHC_6H_5 . HCl$; demnach tritt nur *ein* Säureradical in den Harnstoff ein. Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether unlöslich; seine *Platinverbindung* ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Mit Kalihydrat liefert das Chlorhydrat den freien *Diphenylacetonylsulfoharnstoff*, welcher aus siedendem Alkohol in langen, schwach gelben, bei 139 bis 140° (uncorr.) schmelzenden und bei 110 bis 112° wieder erstarrenden Nadeln krystallisirt. — Eine ähnliche, von M. Stojentin[2]) studirte Reaction lieferte in Folge geänderter Bedingungen ganz andere Resultate.

F. Foerster[3]) lieferte Beiträge zur Kenntnifs der *Tautomerie*[4]) *der Thioharnstoffe.* — Er glaubt, dafs unter den Molekülen der Thioharnstoffe stets in irgend einem Verhältnifs Moleküle der Grundform $S=C(NH_2)_2$ neben solchen der Form $HN=C(NH_2, SH)$ existiren; Er hat Will's[5]) Versuche durch Ein-

---

[1]) JB. f. 1874, 805. — [2]) JB. f. 1885, 644. — [3]) Ber. 1888, 1857. — [4]) Laar, JB. f. 1886, 15. — [5]) JB. f. 1881, 341.

wirkung von Alkyl- und Alkylenhaloïden auf Diphenylthioharnstoff in der Anisylreihe wiederholt. *Anisylimidoanisylcarbaminthiomethyl*, $C_7H_7O{-}N{=}C(NHC_7H_7O, SCH_3)$, aus Dianisylthioharnstoff und Jodmethyl im Rohr bei 100° erhalten, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weifsen, bei 87° schmelzenden Prismen, die sehr leicht in heifsem Alkohol und Aether löslich, fast unlöslich in Wasser sind. Es bläut Lackmus schwach, ist leicht in Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure, weniger leicht in Salpetersäure löslich. Das *Chlorhydrat* bildet weifse Blättchen, das *Platinchloriddoppelsalz* ist erst flockig, später krystallinisch, in kurzen Prismen. — Beim Erhitzen liefert die obige Anisylverbindung Mercaptan und *Carbodianisylimid*, $C(NC_7H_7O)_2$; durch Alkali wird daraus *Methylmercaptan* und *Dianisylharnstoff* gebildet; durch alkoholisches Ammon entsteht *Methylmercaptan*, *Dianisyl-* und *Trianisylguanidin*. — Bei drei- bis vierstündiger Digestion mit Schwefelkohlenstoff um 160° entsteht *Anisyldithiocarbaminsäure-Methyläther*, $S{=}C{=}(NHC_7H_7O, SCH_3)$ und Anisylsenföl, von welchem der Aether sich schwierig trennen läfst; dieser zersetzt sich beim Erhitzen in Methylmercaptan und Anisylsenföl, ist im verdünnten Kali löslich und wird durch Säuren gefällt. — *Anisylimidoanisylthiocarbaminsäure-Aethyläther*, analog dem Methyläther dargestellt, schmilzt bei 82,5°; sein Jodhydrat bildet glänzende Rhomboëder. — Der *Propyläther* schmilzt bei 58° und krystallisirt in silberglänzenden Blättchen. — *Anisylimidoanisylthiocarbaminsäure-Aethylenäther*, $C_7H_7O{-}N{=}C{-}N(C_7H_7O)CH_2{-}CH_2{-}S$, aus Aethylenbromid und Dianisylharnstoff am Rückflufskühler erhalten, bildet weifse, bei 128° schmelzende Prismen, die leicht in Benzol und heifsem Alkohol, gar nicht in Wasser löslich sind; er giebt ein leicht lösliches *Chlorid* und *Sulfat*, ein schwer lösliches Pikrat; die Platinverbindung ist nur in trockenem Zustande bei 106° beständig. *Anisylthiocarbaminsäure-Aethylenäther* $S{=}C{-}(NC_7H_7O){-}CH_2{-}CH_2{-}S$ aus der Aethylenbase und Schwefelkohlenstoff bei 200° erhalten, bildet harte, bei 136° schmelzende Prismen, aus Benzol grofse, rhombische Krystalle, $a : b : c = 0{,}8441 : 1 : 0{,}3120$; es reagirt neutral. *Phenyldithiocarbonaminsäure-Aethylenäther* krystallisirt

rhombisch hemimorph; $a:b:c = 0{,}8770:1:0{,}6517$. — *Anisylthiocarbaminsäure-Aethylenäther*, $O=\overline{C-(NC_7H_7O)-C_2H_4-S}$, aus Dithiocarbaminsäureäther durch Kochen mit Monochloressigsäure [1]) erhalten, bildet glänzende, bei 116° schmelzende Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. — *Dianisylsulfhydantoïn*, $C_7H_7ON=\overline{C-N(C_7H_7O)-CO-CH_2-S}$, bildet sich, wenn Dianisylthioharnstoff in schmelzende Monochloressigsäure eingetragen wird; nach dem Umkrystallisiren der Schmelze aus Eisessig wird die Verbindung in hellgelben, bei 190° schmelzenden, in Wasser und kaltem Alkohol gar nicht löslichen Nadeln erhalten. — Die *Einwirkung von Alkyl- und Alkylenhaloïden auf gemischte Thioharnstoffe* kann nach zwei Richtungen verlaufen, indem $NR=C(NHR_1)(SX)$ oder $NR_1=C(NHR)(SX)$ entsteht. — *Anisylphenylthioharnstoff*, $NH(C_7H_7O)-CS-NHC_6H_5$, aus Phenylsenföl und Anisidin erhalten, krystallisirt in weifsen, bei 127° schmelzenden Prismen und liefert mit Aethylenbromid die Base $C_6H_5N=\overline{C-N(C_7H_7O)-C_2H_4-S}$. — Aus *Naphthylphenylharnstoff*, Schmelzpunkt 162 bis 163°, und Aethylenbromid wurden zwei Basen, $C_6H_5N=\overline{C-N(C_{10}H_7)-C_2H_4-S}$ und $C_6H_5N=\overline{C-N(C_6H_5)-C_2H_4-S}$, erhalten; die erste bildet in Alkohol schwer lösliche Nadeln und schmilzt bei 184,5°; die zweite bildet bei 134,5° schmelzende Blättchen. — Jodmethyl liefert mit den beiden besprochenen Harnstoffen nur je *eine* Base, indem mit der Anisylverbindung der Körper $C_6H_5N=C(NHC_7H_7O, SCH_3)$ in bei 80° schmelzenden Nadeln entsteht, während die Naphtylverbindung die Base $C_{10}H_7N(CNHC_6H_5, SCH_3)$ in bei 96° schmelzenden Nadeln liefert. Wahrscheinlich existiren demnach für ungleich substituirte Thioharnstoffe drei tautomere Formen: $S=C(NHR)(NHR_1)$; $NR_1=C(NHR)(SH)$ und $NR=C(NHR_1)(SH)$. Die aus Thioharnstoffen durch Aethylenbromid erhaltenen Verbindungen enthalten einen *Thiazolring* [2]). — Das *Phenyldithiocarbaminäthylen* (Siedepunkt

[1]) Vgl. Evers, diesen JB.: Aromatische Amine. — [2]) Hantzsch, JB. f. 1887, 1141 f.; dieser JB.: Amine der Fettreihe.

128°) liefert durch Reduction mit Zinn und Salzsäure *N-Phenyltrihydrothiazol*, $CH_2-N(C_6H_5)-CH_2-CH_2S$, und Schwefelwasserstoff; diese Verbindung ist ein Oel, welches mit Wasserdämpfen flüchtig, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. — Durch Einwirkung von Trimethylenbromid resp. Methylenjodid auf die Thioharnstoffe wurden Körper hervorgebracht, welche ein Kohlenstoffatom mehr resp. weniger als die Thiazole enthalten. Derart entstanden: *Phenylimidophenylthiocarbaminsäure-Trimethylenäther*, $CH_2-CH_2-CH_2-S-C(=NC_6H_5)-N(C_6H_5)$, weiße, seidenglänzende, bei 123° schmelzende Nadeln, übrigens der Aethylenbase analog; *Anisylimidoanisylthiocarbaminsäure-Trimethylenäther*, $C_7H_7ON=C-N(C_7H_7O)-C_3H_6-S$, schwer krystallisirbar, vom Schmelzpunkt 113 bis 114°; aus Alkohol in kugelig aggregirten Prismen; *Phenylimidophenylthiocarbaminsäure-Methylenäther*, $C_6H_5N=C-N(C_6H_5)-CH_2-S$, sehr leicht in Alkohol löslich; aus dieser Lösung durch Wasser gefällt, zeigt er lange, dünne, bei 68° schmelzende Nadeln; er bildet ein krystallinisches Platinsalz. — Schliefslich schlägt Foerster vor, den von H. Goldschmidt und N. Polonowska[1]) als Anisylgruppe bezeichneten Complex $CH_3O-C_6H_4-CH_2NH$ mit dem Namen „Anisidylgruppe" zu bezeichnen, um Verwechselungen vorzubeugen.

Albin Jentzsch[2]) untersuchte *Chrysoïdin-* und *Amidophenylenharnstoff*. Die aus käuflichem Chrysoïdin dargestellte reine Chrysoïdinbase wurde in Chloroformlösung mit gasförmigem Chlorkohlenoxyd unter Abkühlung gesättigt, die dabei zuletzt ausgeschiedenen braunrothen Flocken wurden nach Abfiltriren und Trocknen mit Salzsäure ausgekocht und die Lösung in heifse, mäfsig concentrirte Salzsäure abfiltrirt; die beim Erkalten ausgeschiedenen rothbraunen Krystallblättchen lieferten nach Lösung in Alkohol und Versetzen mit Ammoniak einen Niederschlag, welcher, nach Ausziehen von beigemischter Chrysoïdinbase mit Chloroform, durch Lösung in heifsem Alkohol und Zusatz von Salzsäure beim

[1]) JB. f. 1887, 912 f. — [2]) J. pr. Chem. [2] 38, 121.

Abkühlen den *salzsauren Chrysoïdinharnstoff* in goldgelben Krystallen lieferte; die Lösung dieser Verbindung in heifsem Alkohol und Salzsäure lieferte mit Ammoniak nach dem Erkalten *Chrysoïdinharnstoff*, $C_6H_5-N=NC_6H_3(NH)_2CO$, als goldgelbe, bei 300° noch nicht schmelzende, in Alkohol schwer lösliche, in Wasser, Aether und Chloroform fast unlösliche Krystalle. In den Salzen dieser Verbindung ist die Säure nur schwach gebunden und wird durch Wasser abgespalten; die Salze müssen daher mit überschüssiger Säure dargestellt werden. Das *salzsaure* Salz $C_{13}H_{14}N_4O.HCl$ bildet goldgelbe Blättchen; das *Platindoppelsalz* derbe, rothbraune Krystallblättchen; das *Nitrat* zeigt prachtvolle, goldgelb glänzende Krystallschuppen, die über 200° schwach verpuffen. Das *Sulfat* scheidet sich gallertartig aus; nach dem Trocknen ist es ein gelbrothes Pulver. Durch Erhitzen im Rohr mit schwach rauchender Salzsäure während acht Stunden auf 200° wird aus *Chrysoïdinharnstoff* Kohlensäure und Phenol gebildet; durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure werden *Anilin* und *Amidophenylenharnstoff*, $C_6H_3(NH_2)(NH)_2CO$, erzeugt; die letztere Verbindung bildet, aus dem oxalsauren Salz rein dargestellt, lancettförmige, fast farblose Blättchen, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich; sie wird bei 220° zersetzt. — Das *Chrysoïdin* hat demnach die Formel $C_6H_5N=NC_6H_3(NH_2)_2$ [1]. *Salzsaurer Amidophenylenharnstoff*, aus heifser, verdünnter, absoluter alkoholischer Lösung der Base mit Salzsäure erhalten, bildet weifse, mikroskopische, in Wasser lösliche Nadeln; das *Sulfat* bildet ebenfalls weifse Nadeln. — Der Amidophenylenharnstoff liefert, mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhitzt, nach dem Erkalten *Triacetylamidophenylenharnstoff*, $C_6H_3(NHCOCH_3)(NCOCH_3)_2CO$, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, feine, weifse, seideglänzende, bei 248° schmelzende, nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol lösliche Nadeln bildet. — *Dicarbonyltriamidobenzol*, $C_6H_3\equiv[(NH)_2, N]\equiv(CO)_2$, aus Amidophenylenharnstoff und flüssigem Chlorkohlenoxyd, durch Erhitzen im Rohr während 8 Stunden bei 120°, Abtreiben des $COCl_2$, Digeriren mit heifsem Wasser

[1]) Vgl. Hofmann, JB. f. 1877, 489; Witt, JB. f. 1877, 488, 489.

und Abfiltriren als schwach bräunlicher, krystallinischer Rückstand erhalten, sowie durch Digeriren mit Salzsäure, Wasser und Alkohol gereinigt, ist in Alkohol, Aether, Benzol und Säuren nicht, in Alkalien leicht löslich und aus dieser Lösung durch Säuren fällbar. — *Diazophenylendiaminharnstoffbromid*, $C_6H_3{=}(NH)_2{=}CON_2Br$, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf den schwefelsauren Amidophenylenharnstoff erhalten, war auf diesem Wege nicht rein darzustellen; in concentrirter Bromwasserstoffsäure gelöst und mit einigen Tropfen Brom versetzt, lieferte es das *Diazoperbromid* in gelbrothen Nadeln, welches durch Digeriren mit Alkohol Brom abspaltet und das *Diazobromid* in gelben Krystallblättchen liefert. Amidophenylenharnstoff giebt mit Oxydationsmitteln, wie Chlorkalk, Kaliumdichromat etc., einen dunkelblauen Farbstoff, der in Wasser und Alkohol ziemlich löslich, in Aether unlöslich ist.

A. Pinner[1]) berichtete in Fortsetzung füherer Mittheilungen[2]) über die *Einwirkung von Harnstoff auf Hydrazine*. Die früher gemachte Annahme über die Bildungsweise des *Phenylurazols* aus Phenylhydrazin und Biuret wurde bestätigt; durch Erhitzen von Phenylsemicarbazid mit 2 Mol. Harnstoff im Schwefelsäurebade circa 10 Stunden lang auf 150 bis 160° wurde nach Erkalten und Umkrystallisiren des Products aus Wasser Phenylurazol erhalten. Diese Verbindung entsteht auch aus salzsaurem Phenylhydrazin und Biuret durch Suspension in Amylalkohol und siebenstündiges Erhitzen am Rückflufskühler; 2 g Biuret lieferten 1,9 g reines Phenylurazol. *o-Tolylsemicarbazid*, $C_8H_{11}N_3O$, aus *o-Tolylhydrazin* und je 2 Mol. Harnstoff erhalten, ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwerer, in Aether und Benzol nicht löslich; es zeigt derbe, platte Nadeln vom Schmelzpunkt 159 bis 160°, reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. *o-Tolylurazol*, $C_9H_9N_3O_2$, aus salzsaurem o-Tolylhydrazin (1 Mol.) mit Harnstoff (4 Mol.) bei 200° erhalten, bildet weifse, bei 170° schmelzende Blättchen, die in heifsem Wasser leicht, in Alkalien und Ammon unter Rothfärbung sehr leicht löslich sind. *p-Tolylsemicarbazid*, $C_8H_{11}N_3O$, aus *p-Tolylhydrazin* und Harnstoff er-

---

[1]) Ber. 1888, 1219. — [2]) JB. f. 1887, 684.

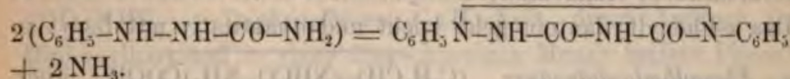
halten, bildet glänzende, bei 157 bis 158° schmelzende, in heifsem Wasser und in Alkohol lösliche Blättchen, die reducirend wirken. — *p-Tolylurazol*, $C_9H_9N_3O_2$, aus 1 Mol. des Hydrazins mit 4 Mol. Harnstoff bei 160 bis 170° erhalten, bildet gelblich feine Nadeln, die bei 274° schmelzen. — Die beiden *Naphtylhydrazine*[1]) liefern keine Urazole, sondern nur *Semicarbazide*, welche sehr schwer schmelzbar und unlöslich sind. *Salzsaures α-Naphtylhydrazin*, Schmelzpunkt 179°, ist in Wasser leicht, die *β-Verbindung*, Schmelzpunkt 229°, in kaltem Wasser schwer löslich, und diese wird daher durch Umkrystallisation gereinigt. — *α-Naphtylsemicarbazid*, $C_{10}H_7NH-NHCONH_2$, aus salzsaurem α-Naphtylhydrazin und 2 Mol. Harnstoff erhalten, bildet dünne, glänzende, schwach bräunlich gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 231°, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, nicht in Aether löslich, aus heifsem Amylalkohol krystallisirbar sind. Die *β-Verbindung* bildet, analog dargestellt, dünne, bisweilen drusenförmig zusammengewachsene, bei 225° schmelzende Blättchen. — *Phenylurazol* wird von Brom und Phosphorchlorid bei mäfsiger Temperatur nicht angegriffen, bei höherer Temperatur wird es vollständig zersetzt. — *Phenylurazoldimethyläther*, $C_8H_5(CH_3)_2N_3O_2$, durch Erhitzen von Phenylurazol mit Kalihydrat (2 Mol.), etwas Methylalkohol und Jodmethyl (2 Mol.) auf 100° erhalten, bildet, aus Alkohol krystallisirt, weifse, bei 90° schmelzende Nadeln. *Phenylurazoldiacetyl*, $C_8H_5(C_2H_3O)_2N_3O_2$, aus dem Urazol durch einstündiges Kochen mit Acetanhydrid am Rückflufskühler gewonnen, zeigt, nach Krystallisation aus Benzol, weifse, in Wasser unlösliche, bei 141 bis 149° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. — Beim Erhitzen von *Phenylsemicarbazid* auf 160 bis 170° in vier bis fünf Stunden entsteht neben Phenylurazol und Benzol eine Verbindung $C_7H_6N_2O$.

Derselbe[2]) zeigte später, dafs die soeben erwähnte, beim Erhitzen von *Phenylsemicarbazid* entstehende Verbindung die Formel $C_{14}H_{12}N_4O_2$ besitzt; wird die Verbindung nämlich mit

---

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 875 (β-Naphtylhydrazin) und JB. f. 1886, 1090 ff. (α-Naphtylhydrazin). — [2]) Ber. 1888, 2329.

Essigsäureanhydrid erhitzt, so wird die *Acetylverbindung* $C_{14}H_{11}N_4O_2 . C_2H_3O$ erhalten, welche aus Benzol in kleinen, bei 173° schmelzenden Warzen krystallisirt. Wird die Verbindung $C_{14}H_{12}N_4O_2$, *Diphenylurazin*, mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat gekocht, so entsteht das *Diacetylderivat*, $C_{14}H_{10}N_4O_2(C_2H_3O)_2$, welches feine, schöne Nadelsterne bildet, die leicht in Alkohol und Benzol, nicht in Wasser und Petroleumäther löslich sind. — Der *Aethyläther des Diphenylurazins* wurde durch Erhitzen von 1 Mol. des Urazins mit 2 Mol. Kalihydrat und etwas mehr als 2 Mol. Jodäthyl und Alkohol, während fünf bis sechs Stunden im Rohre auf 100°, Filtriren, Verdunsten und Umkrystallisation aus Alkohol als grofse, glänzende Prismen erhalten, die bei 137° schmelzen und die Formel $C_{14}H_{11}N_4O_2-C_2H_5$ besitzen. Es ist demnach nachgewiesen, dafs das Phenylsemicarbazid beim Erhitzen zu zwei Molekülen unter Abspaltung von 2 Mol. Ammoniak sich condensirt:



$$2(C_6H_5-NH-NH-CO-NH_2) = C_6H_5N-NH-CO-NH-CO-N-C_6H_5 + 2NH_3.$$

Derselbe[1]) berichtet über *Hydantoïne*; die von Ihm früher als *Metapyrazolone*[2]) beschriebenen Verbindungen scheinen nichts anderes als *substituirte Hydantoïne* zu sein. — Als *α-Hydantoïnverbindungen* werden solche bezeichnet, welche Wasserstoffe der Gruppe CH_2 ersetzt haben; *β-Verbindungen* sind diejenigen, welche Wasserstoff an dem am CH_2 befindlichen Imid ersetzt enthalten u. s. w.; γ-Verbindungen sind noch nicht dargestellt worden. — Pinner's *Aethylidenmetapyrazolon* ist *α-Aethylidenhydantoïn*, das „Styrylmetapyrazolin" ist *α-Styrylhydantoïn* und das Isobutylmetapyrazolon *α-Isobutylhydantoïn*. — Pinner studirte das *α-Phenylhydantoïn* eingehender; es wurde aus Mandelsäurenitril (145 g) und Harnstoff durch Erhitzen auf 100° in fünf bis sieben Stunden erhalten; das Product lieferte, nach Ausschütteln harziger Producte mit Aether und Behandlung mit halbverdünnter Salzsäure im Dampfbade, beim Erkalten der gebildeten Lösung das Hydantoïn in langen, weifsen, bei 178° schmelzenden Nadeln; wird das Nitril mehrere Stunden mit con-

[1]) Ber. 1888, 2320. — [2]) JB. f. 1887, 682.

centrirter Salzsäure gekocht, so scheidet das Hydantoïn in Blättchen aus; vielleicht liegt hier räumliche Isomerie vor. Die nadelförmige Verbindung ist in Kali löslich und die Lösung bleibt klar; die blätterige scheidet dagegen ein schwer lösliches Kaliumsalz aus. Dieses *α-Phenylhydantoïn* ist von dem β-Phenylhydantoïn Schrebel's[1]) verschieden. — Aufserdem existiren sogenannte *Pseudohydantoïne*, welche den Thiohydantoïnen entsprechen[2]). Durch Zersetzen des Aethyläthers des α-Phenylhydantoïns mit Barytwasser entsteht aufser Baryumcarbonat reines Aethylamin und Phenylamidoëssigsäure; dies wird durch die Constitutionsformel des genannten α-Hydantoïns, $(C_6H_5{-}CH){-}NH{-}COCONC_2H_5$, erklärt; das *α-Pseudophenylhydantoïn* hat die Constitution $(C_6H_5{-}CH){-}CO{-}NC_2H_5{-}C(NH){-}O$; sein Aethyläther wird durch Barythydrat in Kohlensäure, Ammoniak, Aethylamin und Mandelsäure zersetzt. Das α-Phenylhydantoïn geht leicht und quantitativ mit Baryt in *α-Phenylhydantoïnsäure*, $(C_6H_5CH){-}(NHCO{-}NH_2)COOH$, über, während die Pseudoverbindung sich dabei weiter zersetzt. Es ist daher wahrscheinlich, dafs die Hydantoïne, welche nicht in Hydantoïnsäuren überführt werden können, nur in der Pseudoform bekannt sind. — Das oben erwähnte, schwer lösliche Kalisalz des blätterigen Phenylhydantoïns geht, aus Alkohol umkrystallisirt, in die *Kaliverbindung des Pseudophenylhydantoïns* über. — Die *Aetherarten* der beiden Phenylhydantoïne wurden durch Erhitzen der methyl- oder äthylalkoholischen Kalilösungen der feingepulverten Hydantoïne mit überschüssigem Jodmethyl oder Bromäthyl im Rohre auf 100° in 12 Stunden erhalten. Der *Methyläther*, $C_9H_7N_2O_2CH_3$, zeigt lange Nadeln vom Schmelzpunkt 161 bis 162°; der *Aethyläther*, derbe Prismen vom Schmelzpunkt 94°, ist löslich in verdünnten Alkalien; aus der Lösung scheidet sich später der Aether der Pseudoverbindung aus. — Der *Pseudophenylhydantoïnäthyläther*, durch Erhitzen von dem unschmelzbaren Phenylhydantoïn mit alkoholischem Kali und Bromäthyl erhalten, bildet feine, weifse Nadeln, die sich

1) JB. f. 1877, 360. — 2) Vgl. Liebermann u. Lange, JB. f. 1879, 358.

oberhalb 300°, ohne zu schmelzen, zersetzen und in den Lösungsmitteln schwer löslich sind. — *α-Phenylhydantoïnsäure* (siehe oben), aus α-Phenylhydantoïn mit Barytwasser und Zersetzung des Barytsalzes mit Salzsäure erhalten, bildet harte, farblose, bei 178° schmelzende Prismen. Das schmelzbare *Phenylhydantoïn* liefert mit Essigsäureanhydrid eine *Monoacetyl*verbindung, welche, aus Benzol umkrystallisirt, kleine, bei 145° schmelzende Nadeln bildet, die durch NaOH leicht verseift werden. Eine Diacetylverbindung liefs sich nicht erhalten. Das unschmelzbare Hydantoïn liefert eine nicht krystallisirbare Acetylverbindung.

B. Kühn und Ed. Henschel[1]) untersuchten *substituirte Biurete*[2]). Mono- und disubstituirte aromatische Harnstoffe addiren sich zu aromatischen Cyansäureäthern unter Bildung substituirter Biurete: I. $CONR + NH_2-CONHR = NHR-CO-NH-CO-NHR$ und II. $CONR + CO(NHR)_2 = NHR-CO-NR-CO-NHR$. — *Triphenylbiuret*, $C_{20}H_{17}N_3O_2$, durch Auflösen von Diphenylharnstoff in einer überschüssigen Menge heifsen Phenylcyanats und 1/2- bis 1stündiges Digeriren der klaren Lösung bei 150° erhalten, zeigt, aus Alkohol umkrystallirt, den Schmelzpunkt 147 bis 148°; bei höherer Temperatur tritt regressive Zersetzung in Diphenylharnstoff und Phenylcyanat ein. — *α-Diphenylbiuret*, $C_{14}H_{13}N_3O_2$, aus Monophenylharnstoff und Phenylcyanat erhalten, schmilzt bei 208 bis 210°. — *Phenyl-p-ditolylbiuret*, $C_{22}H_{21}N_2O_3$, aus p-Ditolylharnstoff und überschüssigem Phenylcyanat bei 160 bis 170° gewonnen, schmilzt, aus Alkohol krystallisirt, bei 140°. — *Phenylbenzyl-p-tolylbiuret*, $C_{22}H_{21}N_2O_3$, aus *Benzyl*-p-tolylharnstoff und Phenylcyanat bei 100° und Fällung mit Ligroïn erhalten, erscheint als harzige Masse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol mikroskopische, bei 95 bis 104° schmelzende Nadeln bildet. — *p-Tolylbiuret*, $C_{23}H_{23}N_3O_2$, aus p-Ditolylharnstoff und p-Tolylcyanat erhalten, schmilzt bei 155 bis 156° und leidet bei höherer Temperatur regressive Zersetzung. — *o-p-Ditolylbiuret*, $C_{16}H_{17}N_3O_3$, aus Mono-p-tolylharnstoff mit überschüssigem p-Tolylcyanat bei

---

[1]) Ber. 1888, 504. — [2]) Hofmann, JB. f. 1871, 734 ff.

150 bis 160° dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln, die bei 210° zusammensintern und bei 216 bis 224° schmelzen. — *Diphenyl-p-tolylbiruet*, $C_{21}H_{19}N_3O_2$, aus Diphenylharnstoff und p-Tolylcyanat bei einstündigem Erhitzen auf 160 bis 170° erhalten, schmilzt bei 214 bis 216°. — *Diphenyldimethylharnstoff*, $CO[N(C_6H_5, CH_3)]_2$, verbindet sich weder mit Phenyl- noch mit p-Tolylcyanat.

Harnsäure und Abkömmlinge.

Die Abhandlung von J. Horbaczewski[1]) über eine neue Synthese und die Constitution der *Harnsäure* ist auch an einem anderen Orte[2]) erschienen.

Die Arbeit Desselben[3]), betreffend weitere synthetische Versuche über die Constitution der *Harnsäure* und deren *Entstehung im Thierkörper* ist ebenfalls an einer anderen Stelle[4]) veröffentlicht.

Robert Behrend und Oscar Roosen[5]) haben *synthetische Versuche in der Harnsäurereihe* ausgeführt; Sie haben durch neuere Untersuchungen dargethan, dafs die bei der Reduction des Nitrourazils neben Amidourazil entstehende, mit der Barbitursäure isomere Verbindung als das *Ureïd* einer *α-β-Dioxyacrylsäure*, NH–CH=COH–CO–NH–CO (ringförmig geschlossen), aufzufassen ist. Die *Isobarbitursäure* wird nicht von Hydroxylamin angegriffen, liefert aber beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine *Acetylisobarbitursäure*, $C_6H_6N_2O_4$, welche, aus Wasser umkrystallisirt, als schwer lösliche, farblose, concentrisch gruppirte Prismen erhalten wird. Mit Bromwasser, 1 Mol. Brom auf 1 Mol. der Säure, geht die Isobarbitursäure in Lösung; die roth gefärbte Lösung liefert beim Verdunsten *Isodialursäure*, $C_4H_4N_2O_4 . H_2O$, als centimeterlange, derbe Prismen; unter 100° hat die Säure 2 Mol. Wasser; das

[1]) JB. f. 1887, 694. — [2]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 95, 825. — [3]) JB. f. 1887, 649 f. — [4]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 96, 849. — [5]) Ber. 1888, 999.

zweite Molekül Wasser geht bei 140 bis 150° völlig fort, indem Rothfärbung und anscheinend geringe Zersetzung eintritt; die Isodialursäure weicht von der Dialursäure durch Krystallform, Wassergehalt, Leichtlöslichkeit in Wasser und Beständigkeit gegenüber Oxydationsmitteln ab; sie entsteht auch aus *Amidouracil* und *Hydroxyxanthin* durch Einwirkung von Bromwasser. Mit Essigsäure reagirt die Säure leicht; die dabei entstehenden Körper sind noch nicht untersucht, vielleicht entsteht ein Monoureïd der *Trioxyacrylsäure*, NH–COH=COH–CO–NH–CO; da Harnsäure als Diureïd der Trioxyacrylsäure erscheint, so dürfte man durch Einwirkung von Harnstoff auf Isodialursäure die Bildung von Harnsäure erwarten. Beim Erwärmen mit dem gleichen Gewicht Harnstoff und der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure lieferte *Isodialursäure* eine Lösung, die beim Eingiefsen in Wasser einen weifsen Niederschlag gab, der nach Umkrystallisation aus heifsem Wasser die Zusammensetzung der Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$, zeigte; die Säure besafs auch die allgemeinen Reactionen der Harnsäure; Versuche über deren Identität werden angestellt. Ein *Natronsalz*, $(C_5H_3N_4O_3Na)_2 . H_2O$, wurde durch Lösen der Säure in einer heifsen Lösung von Natriumdicarbonat als mikroskopisch feine Nadeln erhalten, welche sich auch durch Lösen der Säure in Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure bilden. Das *Baryumsalz*, $(C_5H_3N_4O_3)_2Ba . 2H_2O$, wurde als unlöslicher Niederschlag aus der heifsen Lösung des Natronsalzes gewonnen.

Moritz Hagen[1]) hat im Anschlufs an frühere Versuche von R. Behrend[2]) das *dimethylirte Methyluracil* untersucht. *Trimethyluracil*, $C_7H_{10}N_2O_2$, wurde aus dem durch Lösen von Methyluracil in heifser, concentrirter, wässeriger Kalilauge erhaltenen, durch Waschen mit Alkohol gereinigten und bei 180° getrockneten Kalisalz des Methyluracils (13 bis 15 g) beim Erhitzen im Rohr mit Jodmethyl (40 bis 45 g) auf 135 bis 140° während 5 bis 6 Stunden erhalten; nach Abdestillation des überschüssigen Jodmethyls wurde der Röhreninhalt mit Wasser aufgenommen und um die letzten

---

1) Ann. Chem. 244, 1. — 2) JB. f. 1886, 561.

Spuren von Jodmethyl zu vertreiben, auf dem Wasserbade erhitzt die wässerige, jodhaltige Lösung wurde mit Chloroform durchgeschüttelt, die Chloroformlösung dann, nach Bindung des Jods durch ein wenig Sodalösung sowie Trennung dieser von dem Chloroform, über Chlorcalcium getrocknet und zuletzt das Chloroform abdestillilirt. Das dabei zurückbleibende ölige Product erstarrte beim Erkalten und wurde, um das bei der Reduction des Methyluracils entstandene *Dihydrür* zu entfernen, mit viel Aether aufgenommen, wobei nur das Trimethyluracin sich nach und nach löst. Nach Abdestilliren des Aethers wurde das zurückgebliebene Trimethyluracil aus Alkohol umkrystallisirt. — Aus der oben genannten wässerigen Lösung konnte durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform noch mehr Trimethyluracil gewonnen werden. Die Ausbeute betrug 40 bis 45 Proc. der berechneten Menge. *Trimethyluracil* ist in Aether wenig, in Chloroform, Alkohol und Wasser leicht löslich; das *Dihydrür* des *Methyluracils* ist in Aether unlöslich, in den übrigen Lösungsmitteln schwieriger löslich. Aus den angegebenen Lösungsmitteln krystallisirt das Trimethyluracil in glänzenden, rhombischen Blättchen, die bei 109° schmelzen; weder mit Säuren noch mit Basen bildet es Salze, löst sich aber in concentrirteren Lösungen derselben ohne Veränderung. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr trat erst bei 250° Zersetzung ein unter Bildung von Methylamin, indem fast immer das Rohr zersprengt wurde; eine 10procentige Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig wirkte durch Erhitzen im Rohr nur theilweise zersetzend. Mit Barythydrat tritt dagegen bei 200° vollständige Zersetzung ein, indem Methylamin, Kohlensäure und Essigsäure gebildet werden: $C_5H_4(CH_3)_2N_2O_2 + 2\,BaO_2H_2 + H_2O = 2\,CH_3NH_2 + BaCO_3 + (C_2H_3O_2)_2Ba$, welche Zersetzung, wie die Versuche zeigen, quantitativ verläuft. Die Abspaltung der zwei Methylgruppen als Methylamin zeigt, dafs dieselben an Stickstoff gebunden sind, und zwar den Wasserstoff zweier Imidogruppen ersetzen; daher gebührt dem Trimethyluracil folgende Structurformel: $CO–(N.CH_3)–(C.CH_3)=CH–CO–(N.CH_3)$; Behrend's Formel für Methyluracil gewinnt dadurch

e weitere Stütze. — Für die Auffassung des Kalisalzes des thyluracils ist es von großer Wichtigkeit, daß das Trimethylcil keine Salze mit Basen bildet. Hagen nimmt für die Salze Methyluracyls 1 Mol. Wasser als Krystallwasser an, wie er in der Originalabhandlung erörtert wird. — Wird bei der stellung von Trimethyluracil das Jodmethyl durch Alkylbrome oder -chloride ersetzt, so bilden sich verschiedene Verbindun-; so entstand durch Erhitzen von Methyluracilkalium mit überüssigem Bromäthylat auf 140 bis 150° im Rohr nur eine, aus ſsem, absolutem Alkohol in concentrisch gruppirten, spieſsigen deln krystallisirende, bei 194 bis 196° schmelzende Verbinig, deren Zusammensetzung derjenigen des *Aethylmethyluracils*, $H_{10}N_2O_2$, sehr nahe kam. Mit Benzylchlorid auf 150° erhitzt, erte das Methyluracilkalium außer unzersetztem Methyluracil, lches durch Behandlung des Röhreninhaltes mit Wasser unget bleibt, *Benzylmethyluracil*, $C_{12}H_{12}N_2O_2$, welches aus der wässeen Lösung nach Abdestilliren des überschüssigen Benzylchlorids Wasserdampfstrome, Ausziehen des Rückstandes durch Alkohol d Verdunstung der Alkohollösung bis zur Hälfte im Vacuum wonnen wird. Die Ausbeute war gering. Benzylmethyluracil det lebhaft irisirende, perlmutterglänzende Blättchen, welche 232 bis 233° schmelzen und in siedendem Wasser wenig, in ther kaum löslich sind; es ist in Alkalien löslich und wird rch Säuren wieder abgeschieden. — Aus dem Trimethyluracil rden mehrere Derivate dargestellt; durch Einwirkung von ckenem Brom oder Brom in überschüssigem Schwefelkohlenff auf fein pulverisirtes Trimethyluracil erhielt Hagen nach rdunsten des überschüssigen Broms im Wasserbade einen in dendem Wasser schwer löslichen und aus der Lösung in pristischen Kryställchen ausfallenden Körper von der Zusammenzung $C_6H_9NO_4Br_2$; die Reaction konnte nicht weiter studirt rden. — *Dibromoxytrimethyluracil*, $C_7H_{10}N_2O_3Br_2$, wurde durch satz von Brom zu einer wässerigen Lösung von Trimethyluracil ter beständigem Umrühren, bis die rothe Farbe der Lösung auch h dem Stehen nicht mehr verschwindet, erhalten. Die Verdung scheidet sich alsbald aus und bildet ein weißes, in

Wasser schwer lösliches Pulver; aus heifser, wässeriger Lösung krystallisirt sie in glasglänzenden, rhombischen Täfelchen; in Alkohol und Aether ist sie nur wenig löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 163°, bei welcher Temperatur zugleich Zersetzung eintritt. Beim Kochen mit Wasser und Alkalien wird Brom abgespalten. — Die Ausbeute an Dibromoxymethyluracil beträgt 90 bis 95 Proc. der theoretischen Menge. *Monobromtrimethyluracil*, $C_7H_9N_2O_2Br$, entsteht unter Aldehydbildung beim Erhitzen von Dibromoxytrimethyluracil am Rückflufskühler mit absolutem Alkohol, bis die schliefslich gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist; beim Erkalten krystallisirt Bromtrimethyluracil in feinen, verfilzten Nädelchen aus, welche bei 126° schmelzen und in Alkohol wie heifsem Wasser leichter löslich als das Dibromproduct sind; Wasser und Alkalien zersetzen sie nicht beim Kochen. Die Ausbeute war 63,8 Proc. der theoretischen. — *Dichloroxytrimethyluracil*, $C_7H_{10}N_2O_3Cl_2$, entstand durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung; es ist der entsprechenden Bromverbindung in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. Aus heifser, wässeriger Lösung krystallisirt es in rhombischen Kryställchen; die Verbindung schmilzt bei 143 bis 144° unter Zersetzung, wird von Wasser und Alkalien langsamer als das entsprechende Bromproduct zersetzt und von Alkohol beim Kochen nicht verändert; durch Behandeln mit überschüssigem Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbade wird *Monochlortrimethyluracil*, $C_7H_9N_2O_2Cl$, gebildet, und nach Eindampfen ziemlich bis zur Trockne, Lösung des Rückstandes in Wasser, Fällung mit Schwefelwasserstoff, aus dem Filtrat von dem Schwefelzinn durch Eindampfen und Stehen als lange, prismatische Stäbchen erhalten, die leichter in Wasser als das Dichlorproduct löslich sind und von Wasser und Alkalien nicht zersetzt werden. — *Monoamidotrimethyluracil*, $C_7H_{11}N_3O_2$, durch Erhitzen von Bromtrimethyluracil mit wässeriger, concentrirter Ammoniaklösung im Rohr auf 140 bis 150°, Eindampfen des Röhreninhaltes zur Trockne, Ausziehen aus dem Rückstande mit heifsem Chloroform und Abdestillation des Chloroforms und schliefslich Krystallisation aus heifsem, absolutem Alkohol erhalten, krystallisirt in feinen, verfilzten, gelblichen Nädelchen,

welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether nur wenig löslich sind und bei 166 bis 167° schmelzen; bei höheren Temperaturen sublimirt es. Mit verdünnten Säuren bildet das Amidotrimethyluracil leicht zerfließliche Salze; das salzsaure Salz, durch Eindampfen von Amidotrimethyluracil mit Salzsäure zur Trockne erhalten, bildet eine glasige, zerfließliche Masse. Die Amidoverbindung reducirt ferner ammoniakalische Silberlösung; durch Ammoniak wird sie bei höheren Temperaturen unter Abspaltung von Methylamin zersetzt. — Die Ausbeute bei der Darstellung von Amidotrimethyluracil ist sehr gering. — *Trimethylhydroxyxanthin*, $C_8H_{12}N_4O_3$, wurde durch Abdampfen von Amidotrimethyluracil mit Salzsäure zur Trockne, Lösung des Rückstandes in wenig Wasser, Zufügen von überschüssigem Kaliumcyanat und Erwärmen auf dem Wasserbade dargestellt; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung als glänzende Kryställchen aus, die unter dem Mikroskop als Prismen mit schiefen Endflächen erscheinen; die Krystalle werden aus heißem Wasser umkrystallisirt. Trimethylhydroxyxanthin ist in Wasser schwer löslich, in Aether, Alkohol und Alkalien unlöslich; durch concentrirte Salzsäure wird es gelöst und aus der Lösung wieder durch Alkalien gefällt. Bei 300° wird es nur leicht gebräunt, ohne sich zu zersetzen. Die Ausbeute war nur gering. — Die Constitutionsformel der Verbindung ist nach der Entstehung: $CO-(N-CH_3)-(C-CH_3)=(C-NHCONH_2)-CO-(N-CH_3)$. — Schließlich sind in der Arbeit einige Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Trimethylhydroxyxanthins und der des *Caffeïns* erwähnt.

Otto Brünn[1]) hat das zuerst von Rochleder[2]) beschriebene, später von Gerhardt[3]) als *Tetramethylmurexoïd* bezeichnete *Murexoïn* untersucht. Wenn Gerhardt's Ansicht richtig wäre, müßten zwei Dimethylmurexide möglich sein, je nachdem beide Methylgruppen sich im Alloxan oder im Uranilrest befinden, und das Murexoïn müßte mit Säuren in Dimethylalloxan und Dimethyluranil zerfallen, welche Producte, je nachdem sie mit

---

[1]) Ber. 1888, 513. — [2]) JB. f. 1850, 436. — [3]) Lehrbuch 1, 617 (Anm.).

Alloxan oder Uranil und Ammon zusammengebracht wurden, die beide Dimethylmurexide bilden würden. — Aus Caffeïn dargestelltes *Dimethylalloxan* wurde mit Schwefelwasserstoff in *Tetramethylalloxantin* (*Amalinsäure*) überführt, wobei zugleich *Dimethylparabansäure* entstand. Die Amalinsäure wurde fein zerrieben in dünner Schicht (je 5 g) der Einwirkung von Ammoniak und Luft ausgesetzt, bis die Masse dunkelbraun wurde; nach Abdunsten des Ammons in der Luft und Umkrystallisation aus Wasser liefs sich beinahe die quantitative Ausbeute an *Murexoïn* erhalten, dessen Eigenschaften vielfach von Rochleder's Angaben abwichen. Es bildet prismatische Krystalle, die beim Zerreiben Goldglanz annehmen und in Alkohol und Wasser ziemlich schwer mit intensiver Permanganatfarbe löslich sind, welche Farbe mit Alkalien verschwindet, indem Ammoniak frei gemacht wird. — Murexoïn sublimirt bei 230° ohne Zersetzung und vergast bei höherer Temperatur ohne Schmelzen oder Verkohlen; seine Formel ist $C_{12}N_6O_6H_{16}$. Zur Spaltung wurde die kalte, wässerige Lösung mit wässeriger Salzsäure bis zum Entfärben versetzt und dann im Wasserbade zur Krystallisation eingedampft; nach Ausziehen der Krystallmasse mit Alkohol wurden grofse, schöne Nadeln erhalten, die nach Umkrystallisation perlmutterglänzende, lösliche, bei 146° schmelzende Krystalle lieferten, welche aus *Cholestrophan*, d. h. *Dimethylparabansäure*, $C_3(CH_3)_2N_2O_3$, Siedepunkt 276°, bestanden; aufserdem wurde neben Ammoniak ein klein krystallinischer Körper in geringer Menge erhalten, welcher in den gewöhnlichen Lösungsmitteln beinahe unlöslich war. Die bisher angenommene Constitution des Murexoïns mufs demnach unrichtig sein.

W. Frentzel[1]) berichtete über *Polymerisationsproducte der Tolylcyanate*. — *p-Tolylcyanat* wurde nach A. W. Hofmann's[2]) Methode aus Tolylurethan und Phosphorsäureanhydrid als farblose, anisartig riechende, bei 185° siedende Flüssigkeit erhalten; Hentschel's Methode[3]), welche für Phenylcyanat erprobt ist, bot einige Unbequemlichkeiten dar. Das durch Einwirkung von wenigen Tropfen Triäthylphosphin auf Tolylcyanat entstandene feste,

---

[1]) Ber. 1888, 411. — [2]) JB. f. 1870, 403. — [3]) JB. f. 1884, 482.

weifse Product lieferte, aus Aether umkrystallisirt, schöne, weifse, bei 185° schmelzende Nadeln, welche aus dem *Dicyanat*, $(C_7H_7CNO)_2$, bestehen, beim Schmelzen Tolylcyanat liefern und nicht wieder erstarren; nach fünfzehnstündigem Kochen mit absolutem Alkohol geht das Dicyanat in ein in Nadeln krystallisirendes, bei 111° schmelzendes *Allophanat* über. — Beim Erhitzen des flüssigen Cyanats mit essigsaurem Kali ($^1/_3$) während fünf Stunden wurde ein *Cyanurat* (nach Ausziehen des Kaliumacetats mit Wassser und Umkrystallisation des Rückstandes aus Alkohol) in weifsen, bei 265° ohne Zersetzung schmelzenden Nadeln erhalten; dieses Verhalten entspricht dem des Phenylcyanats. — *o-Tolylcyanat* verhält sich wesentlich verschieden; durch essigsaures Kali wurde daraus ein fester Körper erhalten, welcher aus Alkohol in schönen, weifsen, bei 168° schmelzenden Krystallen krystallisirt (wahrscheinlich ein Cyanurat). Triäthylphosphin wirkt nur langsam und unvollständig ein; das Product enthielt aufser unverändertem Cyanat einen mit dem erwähnten identischen Körper, also ein Cyanurat.

A. Kossel[1]) hat eine neue, den *Harnsäurederivaten*: Caffeïn u. s. w., nahestehende Base aus dem Pflanzenreich, das *Theophyllin*, dargestellt; diese wurde in geringer Menge neben dem Caffeïn im Theeextract gefunden. Der syrupförmige Extract wurde, nach Verdünnen mit Wasser, durch Ausfällung mit Schwefelsäure von schmierigen Producten befreit, dann mit Ammon übersättigt und mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt; der Niederschlag sodann nach längerem Stehen abfiltrirt, mit warmer Salpetersäure digerirt, von den beim Erkalten sich ausscheidenden Silbersalzen abfiltrirt, und das Filtrat mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt. — Nach Verlauf von 24 Stunden schied sich ein bräunlicher, amorpher Niederschlag ab, welcher die Silberverbindung der neuen Base enthielt; diese Silberverbindung wurde auch durch Eindampfen der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit erhalten; sie liefs sich durch Schwefelwasserstoff zersetzen und aus dem Filtrat von dem Schwefelsilber durch weiteres Einengen, nachdem zuerst etwas *Xanthin* auskrystallisirt

[1]) Ber. 1888, 2164; Zeitschr. physiol. Chem. 13, 298.

war, theilweise im krystallisirten Zustande erhalten. Die Mutterlauge lieferte nach Zusatz von Quecksilbernitrat, Abfiltriren von dem Niederschlage und Versetzen des Filtrats mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction einen weifsen, fast ausschliefslich aus einer Quecksilberverbindung der Base bestehenden Niederschlag; aus beiden Quecksilberniederschlägen konnte die Base erhalten werden. Das *Theophyllin* hat die Zusammensetzung $C_7H_8N_4O_2 . H_2O$; das Wasser geht bei 110° fort; die Zusammensetzung stimmt mit der des *Theobromins* und *Paraxanthins* überein; doch weicht die Verbindung in ihren Eigenschaften von diesen Körpern ab, sowohl durch Wassergehalt und Krystallform als durch Löslichkeit etc. Das Theophyllin ist bedeutend löslicher in Wasser und Alkohol als Theobromin; auch in ammonhaltigem Wasser ist Theophyllin äufserst leicht löslich, während Theobromin schwer löslich ist. — Theophyllin schmilzt bei 264° und giebt oberhalb des Schmelzpunktes ein Sublimat; mit Salpetersäure, Salzsäure, Platinchlorid und Goldchlorid bildet es gut krystallisirende Salze, mit Quecksilberchlorid ein gleichfalls gut krystallisirendes, schwer lösliches Doppelsalz; die reine Base wird von Quecksilbernitrat aus verdünnter Lösung nicht gefällt; mit Natronhydrat bildet Theophyllin eine leicht lösliche Verbindung, während die entsprechende Paraxanthinverbindung schwer löslich ist. — Die *Silberverbindung* des Theophyllins, $C_7H_7N_4O_2Ag$, wurde aus der wässerigen Lösung der Base durch Silbernitrat amorph gefällt und, aus heifsem Ammoniakwasser umkrystallisirt, in kleinen Krystallen erhalten, die bei 130° längere Zeit zu trocknen sind; sie ist in Salpetersäure leicht löslich. Durch Eindampfen mit Chlorwasser liefert Theophyllin einen scharlachrothen Rückstand, der sich mit Ammon violett färbt, ebenso wie dies bei dem Theobromin der Fall ist. — Das Theophyllinsilber liefert, mit Methyljodid unter Zusatz von wenig Methylalkohol im Rohre auf 100° in 24 Stunden erhitzt, Krystalle von einem *Methylsubstitutionsproduct*, $C_8H_{10}N_4O_2$, welches in seiner Eigenschaft völlig mit *Caffeïn* übereinstimmt; Theophyllin ist demnach als ein *Dimethylxanthin* zu betrachten.

Derselbe[1]) machte einige weitere Beobachtungen über das *Adenin*[2]). — Das beim Erhitzen von Adenin auftretende Sublimat besteht aus unzersetztem Adenin; das Sublimat ist rein weifs, federähnlich, aus mikroskopischen Nadeln bestehend; es läfst sich aus Wasser umkrystallisiren, die dabei gebildeten Krystalle verlieren bei 53° ihr Krystallwasser. — Adenin läfst sich im Oelbade bei 220° unzersetzt sublimiren; bei 250° tritt theilweise Zersetzung ein. — *Salzsaures Adenin*, $(C_5H_5N_5 . HCl)_2 . H_2O$, zeigt durchsichtige, theilweise stark glänzende Krystalle; $a : b : c = 2{,}0794 : 1 : 1{,}8127$; $\beta = 61° 40'$; Formen: $\infty P \bar{\infty}$, $0P$, ∞P, $\infty P'_2$, $+ P \bar{\infty}$, $- mPn$ $(- \frac{1}{2} P \frac{5}{2})$ (Scheibe); das Salz ist in 41,9 Thln. Wasser löslich. — *Salpetersaures Adenin*, $(C_5H_5N_5 . HNO_3)_2 . H_2O$, sternförmig gruppirte Nadeln, verliert bei wenig über 100° langsam Krystallwasser; das trockene Salz ist in 110,6 Thln. Wasser löslich. Die *Platinverbindung*, $(C_5H_5N_5 . HCl)_2 PtCl_4$, aus einer verdünnten Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid gelb krystallinisch erhalten, geht beim Erhitzen einer wässerigen Lösung in eine platinreichere Verbindung über; durch anhaltendes Kochen der concentrirten Lösung scheidet sich das Salz $C_5H_5N_5 . HCl . PtCl_4$, als hellgelbes Pulver aus, welches in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist. Die von Kossel früher erwähnten[3]) *Silberverbindungen* $C_5H_4N_5Ag$ und $C_5H_5N_5 . Ag_2O$ existiren beide; welche von beiden entsteht, ist von der Menge des bei der Darstellung angewandten Silbers abhängig. Mit Zink und Salzsäure in der Kälte liefert Adenin, wenn die saure Lösung über Kali steht, Krystalle, die sich in wenig Wasser lösen; diese Lösung scheidet nach kurzer Zeit eine schwer lösliche, nicht reine *Chlorzinkverbindung* des Adenins aus. — Im Adenin läfst sich ein Wasserstoffatom durch Radicale ersetzen. *Acetyladenin*, $C_5H_4N_5 . C_2H_3O$, aus trockenem, gepulvertem Adenin (1 g) durch Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 130 bis 137°, Abkühlen der Mischung, Ausschütteln des Anhydrids mit Aether und Krystallisation der Acetylverbindung aus Wasser erhalten, bildet kleine Schüppchen, die wenig in kaltem Wasser

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 12, 241. — [2]) JB. f. 1885, 1830. — [3]) Daselbst.

und Alkohol, leichter in heifsem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien löslich sind; es färbt sich bei 260° gelb, ohne zu schmelzen. — *Benzoyladenin*, $C_5H_4N_5 . C_7H_5O$, aus Adenin und Benzoësäureanhydrid durch Erhitzen, Auslaugen mit Alkohol, Fällen der Lösung mit Aether und Umkrystallisiren des Niederschlages aus siedendem Wasser erhalten, bildet dünne, glänzende, centimeterlange Nadeln vom Schmelzpunkt 234 bis 235°; es ist in heifsem Alkohol ziemlich leicht löslich, ebenso in verdünnten Säuren; mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein dem Adeninsilber ähnlicher Niederschlag; von Salzsäure wird Benzoyladenin nur langsam zersetzt; Wasser zersetzt es bei stundenlangem Kochen in Adenin und Benzoësäure. — Adenin ist gegen Säuren, Alkalien und Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig, erst über 100° tritt mit Barytwasser, Kalilauge oder Salzsäure völlige Zersetzung in Kohlensäure und Ammon ein. Schmelzendes Kali bildet daraus bei 200° Cyankalium; Kaliumpermanganat zersetzt es bei stärkerer Einwirkung vollständig, bei schwacher gar nicht. Bromwasser giebt schmierige Substanzen; Natriumamalgam wirkt langsam oder gar nicht ein. Mit Zink und Salzsäure längere Zeit erhitzt, lieferte das Adenin eine braunrothe Substanz, welche nicht als chemisches Individuum charakterisirt wurde; vielleicht ist sie mit der *Azulminsäure* identisch. — Schliefslich bespricht Kossel die physiologische Bedeutung der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf *Adenin*, und zeigt auch, dafs die Einwirkung von Zink und Salzsäure auf dasselbe zur Erkennung dieser Verbindung dienen kann. Die zu prüfende Substanz wird eine halbe Stunde mit Zink und Salzsäure im Wasserbade digerirt, die filtrirte Flüssigkeit mit Natron stark alkalisch gemacht; beim Stehen an der Luft tritt langsam eine anfangs rubinrothe, später braunrothe Färbung ein, die beim Schütteln schneller erscheint; *Hypoxanthin* giebt dieselbe Reaction, Guanin und Caffeïn dagegen nicht. — Adenin wird bisweilen im Organismus unter pathologischen Verhältnissen angehäuft.

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

F. Krafft[1]) hat *höhere Normalparaffine* aus *Braunkohlenparaffin* mit Hülfe der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume isolirt. Sogenanntes „Schuppenparaffin" vom Schmelzpunkt 30 bis 35°, in der Nähe von Halle aus Braunkohlen gewonnen, enthielt 84,98 Proc. C und 15,09 Proc. H, genau wie die höheren Glieder der Paraffinreihe; die Dichte der eben geschmolzenen Substanz war $D_{35} = 0,7798$; unter 15 mm Druck war der Siedepunkt gar nicht constant, sondern variirte von 185 bis 235°. 350 g des Paraffins wurden bei 15 mm Druck fractionirt; die Siedepunkte der sieben Hauptfractionen fielen genau mit denen zusammen, welche früher[2]) für die künstlich dargestellten Normalparaffine, $C_{17}H_{36}$ bis $C_{23}H_{48}$, von Krafft angegeben wurden, obgleich der Schmelzpunkt durchweg 2 bis 3° tiefer lag. Die einzelnen Fractionen wurden aus Aetherweingeist umkrystallisirt und so 263,2 g scharf siedendes Paraffin gewonnen. — *Heptadecan*, $C_{17}H_{36}$ (Ausbeute 5 g), besitzt den Siedepunkt 169 bis 170° bei 15 mm, den Schmelzpunkt 22,1 bis 22,3°, die Dichte $D_{22,5} = 0,7768$. Nach dem Erstarren ist es grofsblätterig krystallinisch. — *Octadecan*, $C_{18}H_{38}$; drei Fractionen, welche nach Umkrystallisation aus Aether-Weingeist bei 27,7 bis 27,9° schmolzen, zeigten die Dichte $D_{28} = 0,7766$ und den Siedepunkt 181 bis 182°. — *Nonadecan*, $C_{19}H_{40}$, vom Siedepunkt 193° bei 15 mm, schmilzt nach der Reinigung bei 31,8 bis 32,1°, $D_{32} = 0,7776$. — *Eicosan*, $C_{20}H_{42}$, bildete den Hauptbestandtheil des Schuppenparaffins; es wurden 73,1 g in drei Fractionen erhalten, vom Siedepunkte 205° bei 15 mm. Nach dem Umkrystallisiren war der Schmelzpunkt 36,3 bis 36,6° und $D_{36,7} = 0,7778$. — *Heneicosan*, $C_{21}H_{44}$, in einer Ausbeute von 38 g reiner Substanz, zeigt den Siedepunkt 215° und erscheint nach Umkrystallisiren aus Aetherweingeist in silberglänzenden Krystallblättern, wie die übrigen Homologen, vom Schmelzpunkt 40,1 bis 40,4°; $D_{40,4} = 0,7782$. — *Docosan*, $C_{22}H_{46}$, hat

[1]) Ber. 1888, 2256; vgl. JB. f. 1886, 569. — [2]) JB. f. 1882, 43.

den Siedepunkt 224 bis 225°, den Schmelzpunkt 43,8 bis 44,2°; $D_{44,4}$ war = 0,7782. — *Tricosan*, $C_{23}H_{48}$, vom Siedepunkt 234° bei 15 mm und Schmelzpunkt 47,6 bis 47,8°, zeigt die Dichte $D_{47,7}$ = 0,7786. Die Ausbeute betrug nur 5,5 g. — Einzelne Normalparaffine, wie *Nonadecan*, *Eicosan* und *Heneicosan*, die Hauptbestandtheile eines Handelsparaffins, wie das genannte, lassen sich demnach leicht isoliren. Sämmtliche gewonnene Paraffine sind Normalparaffine. — Ausserdem wurden zwei Handelsparaffine von höherer Schmelztemperatur als das erwähnte Schuppenparaffin, um die Kohlenwasserstoffe annähernd zu bestimmen, untersucht; das eine zeigte sich als wesentlich aus *Tricosan*, $C_{23}H_{48}$, bestehend, das andere enthielt als einen seiner Hauptbestandtheile *Heptacosan*, $C_{27}H_{56}$, sowie in vielleicht kaum geringerer Menge die Verbindungen $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$.

Olga Dawydowa (Davidoff)[1] hat die *Einwirkung von Silberoxyd auf Methan und Aethylen* studirt; nach den Versuchsresultaten wird es möglich sein, das Silberoxyd zur Trennung des Wasserstoffs von Methan und Aethylen aus einem Gasgemische zu benutzen, da beim Erwärmen des Luftgemisches auf dem Wasserbade mit Silberoxyd im Rohre nur der Wasserstoff völlig absorbirt wird, indem reducirtes Silber entsteht. *Methan* wird selbst beim zehnstündigen Erhitzen im Rohre bis auf 150° von Silberoxyd nicht angegriffen; *Aethylen* wird nicht von Silberoxyd bei 100° oxydirt; bei 130° fängt die Einwirkung unter Wasserbildung an. — Die Reactionsproducte sind je nach der Reactionstemperatur und der Bereitungsweise des Silberoxyds verschieden. Durch Natronlauge gefälltes und bei 150° getrocknetes Silberoxyd, welches dann einige Tage über Schwefelsäure gestanden hatte, lieferte mit Aethylen bei 140 bis 145° viel Silbercarbonat und das Silbersalz einer nicht näher untersuchten krystallinischen Säure; bei 130° war die Reaction eine träge, und keine Silbersalze wurden gebildet. Das Product lieferte nach Behandeln mit Schwefelwasserstoff eine aus ätherischer

[1] Ber. (Ausz.) 1888, 442; Chem. Centr. 1888, 1168 (Ausz.); Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Protok. 1888, 362.

Lösung in schönen Nadeln krystallisirende, bei 115° schmelzende, in Wasser schwer lösliche Substanz, welche unter Schwefelgeruch verbrannte und wahrscheinlich ein Thioaldehyd war. Das bei der Einwirkung von Silberoxyd zurückgebliebene Gas war Aethylen. Durch Barytlösung gefälltes, bei 105° getrocknetes Silberoxyd, welches nur kurz über Schwefelsäure gestanden hatte, wirkte schon bei beginnender Erwärmung heftig ein; das Oxyd wurde weifs und gröfstentheils zu metallischem Silber reducirt; reichliche Wasserdämpfe wurden entwickelt, wonach langsam Absorption des Aethylens stattfand. Die gasförmigen Producte wurden nicht untersucht.

Georg Wagner[1]) hat die *Oxydation der Olefine* und der *Alkohole der Allylalkoholreihe* untersucht. Bei den Oxydationen der Olefine und der betreffenden Alkohole mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung entstanden direct resp. *Glycole* und *Glycerine* in so reichlicher Menge, dafs diese Reaction als *Darstellungs*weise der letzteren dienen kann. Zu den in Wasser vertheilten Kohlenwasserstoffen oder gelösten Alkoholen wurde unter Schütteln eine schwache Permanganatlösung in kleinen Portionen zugefügt, bis ein Sauerstoffatom auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff oder Alkohol zur Einwirkung kam; nach Absetzen des Manganhydroxyds wurden die flüchtigen Producte mit Wasserdampf abdestillirt; das aldehydhaltige Destillat wurde mit Silberoxyd digerirt und dann wieder destillirt, mit Potasche getrocknet und fractionirt, während aus dem Rückstande die gebildeten Silbersalze gewonnen wurden. Der Rückstand von der Destillation der flüchtigen Producte wurde, falls ein Olefin zur Oxydation kam, filtrirt, mit Kohlensäure übersättigt, mit Potasche versetzt, dann das Glycol durch Aether und danach die Salze der entstandenen Säuren durch Alkohol extrahirt. Bei der Oxydation von Alkohol wurde das Filtrat bis auf 200 bis 300 ccm abdestillirt, der Rest mit Kohlensäure gesättigt und anfangs im Wasserbade, später im Exsiccator eingeengt; aus dem Syrup liefs sich das Glycerin durch Aetheralkohol und aus dem Rückstande, nach Abdestilliren des letzteren,

[1]) Ber. 1888, 1230.

durch Aether extrahiren. Man erhält an Glycol 50 Proc., an Glycerin in einigen Fällen 80 Proc. der theoretischen Menge. — *Isobutylen* (11 Liter) lieferte *Isobutylenglycol* (22 g), Aceton (1,5 g), Essigsäure, *Oxyisobuttersäure* und Ameisensäure. — *Isopropyläthylen* (34 g) gab das entsprechende *Glycol* (25 g), Aceton in geringer Menge, *Isobuttersäurealdehyd*, *Isobuttersäure* und wenig Essig- und Ameisensäure; zugleich entstand eine noch nicht untersuchte Ketonsäure (vergl. Zeidler[1]). — *Aethylen* lieferte *Glycol* und Ameisensäure, aber keine Essigsäure, während Zeidler diese Säure bei der Oxydation erhalten hatte. — *Trimethyläthylen* (60 g) erzeugte über 50 g bei 178 bis 185° siedendes, rohes *Glycol*, *Trimethyläthylenglycol* und ein wenig *Methylessigsäurealdehyd* enthaltend; die Entstehung des letzteren zeigte, dafs der angewandte Kohlenwasserstoff *Methyläthyläthylen* enthielt. Aufserdem wurde Aceton, Ameisen- und Essigsäure gebildet. *Dimethyläthylen* (symmetrisches) lieferte ein bei 179 bis 185° siedendes, nicht reines Glycol. — *Isodibutylen* gab *Oxoctenol* (geringe Mengen) und ein bei 216 bis 218° siedendes, aus Ligroïn in glänzenden Rhomben krystallisirendes, bei 59,5° schmelzendes *Glycol*. — *Trimethylen* wurde im reinen Zustande von Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; wenn es ein wenig Propylen enthielt, wurde dieses oxydirt. — *Diallyl* lieferte einen viersäurigen Alkohol, *Pinen* einen zweisäurigen[2]). — Aus *Allylalkohol*, *Aethylvinylalkohol* und *Allylisobutylcarbinol* wurden die zugehörigen Glycerine erhalten; aus *Methylallylcarbinol* erhielt Kufschinoff ein Glycerin mit fünf Kohlenstoffatomen; *Dimethylallylcarbinol* lieferte eine ausgezeichnete Ausbeute an Glycerin. Aus den Untersuchungen wird gefolgert, dafs die Glycole und Glycerine direct aus den Olefinen und ungesättigtem Alkohole entstehen, ohne dafs intermediäre Oxyde der zweiwerthigen Radicale gebildet werden; das Wasser mufs demnach bei der Reaction direct betheiligt sein, was näher erörtert wird. Eine directe Spaltung ungesättigter Verbindungen an der Stelle der

---

[1]) JB. f. 1877, 365 f.; f. 1879, 359. — [2]) Vielleicht mit dem von Sobrero erhaltenen identisch, JB. f. 1851, 517.

doppelten Bindungen findet nicht statt bei der Oxydation; anfangs entstehen Glycole, Glycerine u. s. w. und dann aus diesen die übrigen Spaltungsproducte. Bei der Oxydation in sauren Medien entstehen zugleich Producte der Wasserabspaltung von Glycolen, Glycerinen u. s. w. Dafs das Trimethylen nicht vom Permanganat angegriffen wurde, deutet darauf hin, dafs Verbindungen, welche diese Eigenschaft zeigen, nur einfach gebundene Kohlenstoffatome enthalten, ein Umstand, welcher gegen Kekulé's *Benzol*formel zu sprechen scheint.

Derselbe[1]) berichtete in einer späteren Abhandlung über die Oxydation des *Diallys*[2]) durch Permanganat; die Ausführung des Versuches geschah durch Eintröpfeln von einer Lösung von 77 g Kaliumpermanganat in 2 Litern Wasser in eine Mischung von 1 Liter Wasser mit 30 g Kohlenwasserstoff; übrigens wurde wie oben angegeben gearbeitet. Das leicht flüchtige Destillat enthielt unverändertes *Diallyl* und geringe Mengen eines Aldehyds. Der Rückstand lieferte einen Syrup, welcher nach wiederholter Behandlung mit Aether und Alkohol noch alkalisch war; nach Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether wurde die wässerige Lösung mit Kalilauge zur kaum bemerkbaren sauren Reaction abgesättigt und dann eingedampft, nach dem Abscheiden von Kaliumsulfat mit Alkohol versetzt und somit aus dem alkoholischen Auszuge nach Abdestillation des Alkohols und Stehen des Rückstandes unter dem Exsiccator eine amorphe Masse erhalten, die nach dem Austrocknen, Behandlung mit Aether, Lösen in absolutem Alkohol und Versetzen der Lösung mit Aether schöne, farblose, rechtwinkelige Tafeln lieferte, welche aus einem viersäurigen Alkohol, $C_6H_{10}(OH)_4$, demnach einem *neuen Erythrit*, bestanden, welcher bei 95,5° schmilzt, schwach, aber rein süfs schmeckt und in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht eben leicht löslich, sowie in Aether unlöslich ist. Die Mutterlauge lieferte einen damit *isomeren Erythrit*, welcher in Alkohol und Aether-Alkohol bedeutend löslicher ist. Daraus folgt, dafs das sogenannte *Diallyl* wahrscheinlich keine einheit-

---

[1]) Ber. 1888, 3343. — [2]) JB. f. 1873, 340.

liche Verbindung ist, da es zwei viersäurige *Alkohole* liefert. Für diese werden die Constitutionsformeln $CH_2OH-CHOH-(CH_2)_2-CHOH-CH_2OH$ und $CH_3-CHOH-(CHOH)_3-CH_3$ gegeben. Die Olefine und die Kohlenwasserstoffe der Classe des Diallyls werden bei der Oxydation direct hydroxylirt, indem an jedes Paar doppelt gebundener Kohlenstoffatome sich zwei Hydroxyle anlagern, wodurch mehratomige Alkohole entstehen.

Al. Fawworsky[1]) hat *Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe*, C_nH_{2n-2}, untersucht. In Seiner ersten Abhandlung bespricht Er die Isomerisation *monosubstituirter Acetylene* bei der Erwärmung mit weingeistiger Alkalilösung; es wird gezeigt, daſs die Reaction von weingeistiger Alkalilösung auf Haloïdderivate der Aethylenkohlenwasserstoffe sich nicht auf die Eliminirung von Elementen der Haloïdwasserstoffsäure und Bildung eines Acetylenkohlenwasserstoffs beschränkt, sondern in einigen Fällen sowie bei gewissen speciellen Bedingungen weiter fortschreitet und isomere Umwandlungen des zu gewinnenden Acetylenkohlenwasserstoffs hervorruft. Bei der Darstellung von *Aethylacetylen* benutzte Faworsky Kutscherow's[2]) Angaben; als Er aber *Methyläthylketon* mit Phosphorpentachlorid bearbeitete und das dabei entstandene Chlorid mit weingeistigem Kali im Rohre auf 170° erwärmte, entstand *Dimethylacetylen*; um Aethylacetylen zu erhalten, muſs die Reactionstemperatur 120 bis 130° nicht übersteigen, weil das entstehende Aethylacetylen sonst mit der überschüssigen Kalilösung unter Bildung von Dimethylacetylen weiter reagirt. Wurde reines Aethylacetylen mit weingeistigem Kali 16 Stunden lang auf 170° erhitzt und der abdestillirte Kohlenwasserstoff mit Schwefelsäure im Rohre bearbeitet, so entstand *Hexamethylbenzol*, welches nach dem Waschen mit Alkali und Wasser, sowie Krystallisation aus Alkohol bei 163,5° schmolz; wurde das Aethylacetylen direct mit Schwefelsäure bearbeitet, so lieſs sich kein Hexamethylbenzol bilden. Das *Aethylacetylen* ist demnach durch weingeistiges Kali in einen Kohlenwasserstoff umgewandelt,

[1]) J. pr. Chem. [2] 37, 382, 417, 531; vgl. JB. f. 1887, 703. — [2]) JB. f. 1884, 519.

welcher die Eigenschaften des *Dimethylacetylens* zeigt: CH_3–CH_2–C≡CH = CH_3–C≡C–CH_3. — *Propylacetylen* wurde aus *Methylpropylketon* bereitet; die Bearbeitung des Ketons geschah, indem ein wenig mehr als die theoretische Menge Phosphorpentachlorid in eine an einen Rückflufskühler angeschmolzene Retorte gebracht und dann das Keton langsam unter Kühlung in Schneewasser eingetröpfelt wurde; man läfst darauf die Retorte noch 3 bis 4 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen und giefst dann ihren Inhalt in einen Kolben mit Schnee oder Eis; bei vorsichtigem Schwenken des Kolbens geht die Zersetzung des Phosphoroxychlorids ruhig vor sich; die nach einiger Zeit gebildete Oelschicht wird von der sauren Flüssigkeit durch ein nasses Filter getrennt, mit Wasser drei- bis viermal gewaschen und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Das so entstandene *Chlorür des Methylpropylketons* siedete zwischen 80 und 130°, es wurden im besten Falle 100 g Chlorür aus 100 g Keton gewonnen. Das Chlorür wurde nach Friedel's[1]) Methode in Propylacetylen umgewandelt und das letztere nunmehr mit weingeistigem Kali im Rohre 24 Stunden auf 170° erwärmt. Es bildete sich dann ein mit ammoniakalischer Kupferchlorür- und Silbernitratlösung reactionsunfähiger, bei 55,5 bis 56° kochender Kohlenwasserstoff, welcher mit *Methyläthylacetylen* identisch ist; derselbe Kohlenwasserstoff entstand auch bei directer Einwirkung von weingeistigem Kali bei 170° auf das genannte Chlorür. Demnach verhält Propylacetylen sich ganz analog dem Aethylacetylen. Sowohl Dampfdichte als Structurverhältnisse des Methyläthylacetylens wurden bestimmt, wie in der Abhandlung näher erörtert wird; als Oxydationsproducte des Kohlenwasserstoffs mit Chromsäuregemisch bei 110° im Rohre traten *Essigsäure* und *Propionsäure* auf, mit Schwefelsäure im Rohre entstand *Methylpropylketon*. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthylketon hatte Faworsky früher denselben Kohlenwasserstoff erhalten. Alkoholisches Natron und Natriumalkoholat wirken wie weingeistiges Kali. Wenn die Reaction mit reinem Kohlenwasserstoff

[1]) Friedel und Ladenburg, JB. f. 1867, 569.

vorgenommen wird, treten als Endproducte nur der isomerisirte Kohlenwasserstoff und das wiedergewonnene weingeistige Kali auf; das letztere wirkt wie eine Art „Katalysator"; die Minimumstemperatur für die Isomerisation des Propylacetylens liegt zwischen 130 bis 140°. Zur Erklärung der Reaction wird ein Schema zur Hülfe genommen, rücksichtlich dessen auf die Originalabhandlung hingewiesen werden mufs. — *Isopropylacetylen*, aus Amylenbromid und trockenem Aetzkali im Rohre bei 100° dargestellt, lieferte mit weingeistigem Kali im Rohre bei 150° in sechs Stunden *Dimethylallen*, $(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2$. Beim Erhitzen dieses Kohlenwasserstoffs mit Natrium im Rohre auf 100° entstand eine weifse, metallorganische Verbindung, aus welcher Wasser und Alkohol *Isopropylacetylen* frei machte, welches leicht Metallderivate bildete und beim Erwärmen mit Sublimatlösung *Methylisopropylketon* lieferte. *Hexoylen*, aus Pinakolin mit Phosphorpentachlorid und darauf folgendem Erhitzen des gebildeten Chlorids mit wässerigem Kali im Rohre während 12 Stunden auf 140° dargestellt, siedete bei 39° und hatte die Constitutionsformel $(CH_3)_3{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$. Bei Bearbeitung mit weingeistigem Kali im Rohre während acht Stunden auf 170° blieb der Kohlenwasserstoff unangegriffen; selbst beim Erhitzen in 16 Stunden auf 200° hatte er die Fähigkeit, Metallderivate zu bilden, nicht verloren. Aus den Versuchsresultaten wird gefolgert, dafs die Fähigkeit monosubstituirter Acetyle, sich auf genannte Weise zu isomerisiren, von ihrer Structur abhängt; monosubstituirte Acetylene, die an Stelle von einem Wasserstoffatom des Acetylens ein primäres Radical enthalten, geben *disubstituirte Acetylene*; solche mit einem secundären Radical bilden *unsymmetrisch disubstituirte Allene* und solche mit einem tertiären Radical bleiben unverändert. *Chloracetole* der Formel $R{-}CX_2{-}CH_3$, *Aethylidenchlorderivate* und *Haloïdderivate monosubstituirter Aethylene* liefern mit weingeistigem Kali je nach der Temperatur entweder monosubstituirte Acetylene (bei 120 bis 130°) oder bei hohen Temperaturen die entsprechenden Isomerisationsproducte; im letzteren Falle hängt die Isomerisationstemperatur vom Molekulargewichte des monosubstituirten Acetylens ab.

In einer zweiten Abhandlung[1]) untersuchte Derselbe die *Isomerisation disubstituirter Acetylene* und des *Dimethylallens* unter der Einwirkung von metallischem Natrium und die *Synthese der Acetylendicarbonsäuren*. Beim Erhitzen von *Methyläthylacetylen* (s. o.) (8 g) mit etwas weniger als der theoretischen Menge Natrium (Molekül auf Molekül) im Rohre während fünf Stunden auf 100° wurde fast vollständig der Kohlenwasserstoff in das Natriumderivat verwandelt, welches nach Behandlung mit Aether, wodurch Beimengungen entfernt wurden, mit Wasser zersetzt wurde, wobei unter Verharzung ein Kohlenwasserstoff sich ausschied, welcher mit ammoniakalischer Kupferchlorür- und Silbernitratlösung Fällungen gab und beim Erhitzen mit Sublimatlösung im Rohre auf 100° *Methylpropylketon* (Siedepunkt 101 bis 102°) lieferte. Nach diesen Eigenschaften mufs der Kohlenwasserstoff *Propylacetylen*, $CH_3-CH_2-CH_2-C{\equiv}CH$, sein; durch die Einwirkung von trockener Kohlensäure wurde das Natriumderivat, welches unter Aether angebracht war, in das Natriumsalz einer *Säure*, $C_6H_8O_2$, umgewandelt, welche, durch verdünnte Schwefelsäure frei gemacht, nach Destillation unter vermindertem Drucke eine bei 125° (20 mm) destillirende Flüssigkeit bildete, die in der Vorlage zu schönen, federartigen, bei 27° schmelzenden Krystallen erstarrte. Die Säure ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol, Aether und Ligroïn leicht löslich; sie zieht an der Luft Feuchtigkeit an und wird mit der Zeit unter Bildung von *Propylacetylen* zersetzt; beim Erhitzen zersetzt sie sich vollständig in Kohlensäure neben Propylacetylen und besitzt, da sie einbasisch ist, demnach die Structurformel $CH_3-CH_2-CH_2-C{\equiv}C-COOH$, d. h. einer *Propylacetylencarbonsäure*. Das *Baryumsalz*, $(C_6H_7O_2)_2Ba . 3 H_2O$, durch Sättigung der Säure mit Baryumcarbonat erhalten, ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt als strahlige Masse und verliert bei 100° das Krystallwasser; das analog dargestellte *Calciumsalz*, $(C_6H_7O_2)_2Ca$, krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in dünnen, leicht verwitternden Nadeln; unter 100° enthält es Wasser; bei 110° wird es zersetzt. Auch das *Kupfer-*

[1]) J. pr. Chem. [2] 37, 417.

salz, $(C_6H_7O_2)_2Cu . 2H_2O$, wurde analog dargestellt; es ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt daraus in glänzenden, blauen Blättchen und wird durch schwaches Erhitzen seiner Lösung zersetzt. Ein Silbersalz liefs sich nicht darstellen; mit Silbernitrat gab das Ammonsalz der Säure einen Niederschlag, der sich sofort in *Valerylensilber* und Kohlensäure zersetzte; mit Salzsäure lieferte Valerylensilber *Propylacetylen*. — Aus dem Gesagten folgt für die oben erwähnte Natriumverbindung die Structur $CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv CNa$, d. h. *Propylacetylennatrium*; die Isomerisation des Methyläthylacetylens findet demnach im Moment der Einwirkung des Natriums statt. Der durch die Einwirkung des Natriums frei gemachte Wasserstoff wurde nicht bemerkt und dient vielleicht zur Reduction eines Theiles des Kohlenwasserstoffs. — Auf ähnliche Weise wie oben wurde *Dimethylallen* mit Natrium behandelt; die Natriumverbindung lieferte, mit Wasser zersetzt, einen bei 28 bis 32° siedenden Kohlenwasserstoff, der Kupfer- und Silberverbindungen bildete und beim Schütteln mit Schwefelsäure (3 Thln. und 1 Thl. Wasser) im Rohre *Methylisopropylketon* lieferte. Durch Einwirkung von Kohlensäure auf das Natriumderivat entstand, nach Zersetzung des Reactionsproductes durch Schwefelsäure, Ausziehen mit Aether und Abdestillation des Aethers eine Säure, welche nach fractionirter Destillation in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse erstarrte; sie destillirte unter 20 mm Druck bei 106 bis 107°, war in Wasser schwer löslich und schmolz bei 38°, um wieder bei 36° zu erstarren. Die Formel ist $C_6H_8O_2$, und da sie einbasisch ist, mufs sie nach ihrer Entstehungsweise und Eigenschaften als *Isopropylacetylencarbonsäure*, $(CH_3)_2CH-C\equiv C-COOH$, aufgefafst werden. Das *Calciumsalz*, $(C_6H_7O_2)_2Ca$, aus Calciumcarbonat und der Säure dargestellt, bildet aus wässeriger Lösung kleine, nadelförmige Krystalle oder, über Schwefel krystallisirt, lange Tafeln. Das *Baryumsalz* ist auch in Wasser leicht löslich, krystallisirt in ziemlich grofsen, rhombischen Tafeln mit 2 Mol. H_2O und schmilzt bei 100° unter Verlust von allem Krystallwasser. Das *Kupfersalz* ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in blauen, rhombischen Tafeln, es wird beim Aufbewahren

ziemlich rasch zersetzt. Das *Silbersalz* zeigte sich sehr unbeständig; es wurde unter Bildung von *Valerylensilber* und Kohlensäure zersetzt; das Valerylensilber lieferte mit verdünnter Salzsäure Isopropylacetylen. Die Structur des oben erwähnten *Natriumderivates* mufs daher $(CH_3)_2CH-C{\equiv}CNa$ sein. Auch hier findet also im Momente der Einwirkung des Natriums auf das *Dimethylallen* Isomerisation statt: $(CH_3)_2{=}C{=}C{=}CH_2 = (CH_3)_2{=}CH-C{\equiv}CH$. Da der entwickelte Wasserstoff ferner wahrscheinlich reducirend auf einen Theil des Kohlenwasserstoffs wirkt, so läfst die Reaction sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $3[(CH_3)_2{=}C{=}C{=}CH_2] + 2\,Na = 2\,[(CH_3)_2{=}CH-C{\equiv}CNa] + C_5H_{10}$. Die erwähnten Resultate stehen mit den von Eltekow und Lagermarck[1]) gefundenen im Widerspruche, was eingehend erörtert wird, und durch Versuche wird dargethan, dass die genannten Autoren eine *unreine Isopropylacetylencarbonsäure*, welche unter dem Schmelzpunkt flüfsig bleibt, unter den Händen gehabt haben. — *Methylpropylacetylen* (Hecht's[2]) *Hexoylen*) giebt mit Schwefelsäure (5 Thle. : 1 Thl. Wasser), im Rohr geschüttelt, *Methylbutylketon*, welches bei 124 bis 125° siedet. Der gleiche Kohlenwasserstoff reagirt mit Natrium zuerst vollständig bei 150 bis 160°; bei gewöhnlicher Temperatur tritt keine merkliche Einwirkung ein. Das entstandene Natriumderivat giebt bei der Zersetzung mit Wasser einen Kohlenwasserstoff, welcher Kupfer- und Silberverbindungen bildet, bei 68 bis 70° siedet und dem *Butylacetylen*, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C{\equiv}CH$, entsprechen dürfte; aus dem Natriumderivat und Kohlensäure entstand *Butylacetylencarbonsäure*, $C_7H_{10}O_2$, die in Wasser lösliche und gut krystallisirende Salze bildet; das *Calciumsalz*, $(C_7H_9O_2)_2Ca$, zeigt feine Nadeln, das *Baryumsalz*, über Schwefelsäure krystallisirt, kleine, schuppenförmige Krystalle, beim Abdampfen dagegen eine seifenähnliche Masse. Das *Silbersalz* ist etwas constanter als die Salze der beiden ersten Säuren, konnte aber doch nicht analysirt werden, da es bald zersetzt wird. Auch aus *Dimethylacetylen* wurde eine *Aethylacetylencarbonsäure* in langen, nadelförmigen, leicht lös-

---

[1]) JB. f. 1879, 555. — [2]) JB. f. 1878, 379.

lichen Krystallen erhalten, die bei 50° schmolzen und bei 48° wieder erstarrten. — Es ist aus dem Mitgetheilten klar, dafs monosubstituirte Acetylene, welche sich beim Erhitzen mit weingeistigem Kali zu *disubstituirten Acetylenen* und zu unsymmetrischen *disubstituirten Allenen* isomerisiren, durch Behandlung der letzteren Producte mit Natrium und darauf mit Wasser wieder regenerirt werden.

Derselbe berichtete in einer dritten Abhandlung[1]) über die Einwirkung von weingeistigem Kali auf *Allylen*; nach den früher erwähnten Resultaten wäre es zu erwarten, dafs dabei *Allen* auftreten würde, welcher Kohlenwasserstoff beinahe gar nicht untersucht worden ist, und welche Umwandlung sich nach dem Schema des Verfassers durch die Gleichungen $CH_3-C\equiv CH + C_2H_5OH = CH_3-C(OC_2H_5)=CH_2 = CH_2=C=CH_2 + C_2H_5OH$ ausdrücken liefs. Das Allylen, aus Propylenbromid mit alkoholischem Kali dargestellt und in absolutem, durch Schneewasser abgekühlten Alkohol absorbirt, wurde mit Aetzkali (in Stangen) in Röhren eingeschmolzen und 12 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt; beim Oeffnen der Röhren entwich unverändertes Allylen; beim Verdunsten des Röhreninhaltes mit Wasser wurde an der Oberfläche ein Oel ausgeschieden, das nach Abdestillation, Waschen mit Wasser, Trocknen mit geschmolzener Potasche und Destillation zwischen 45 bis 62° einen nach Allylen riechenden Kohlenwasserstoff in geringer Menge lieferte, während der übrige Theil ohne Rückstand bei 62 bis 63° destillirte; das letzte Destillat bildete eine farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht bei 20° 0,769, bei 0° 0,790 und mit der Dampfdichte 43,9. Die Formel war $C_3H_5-O-C_2H_5$, demnach dem Allyläthyläther entsprechend; jedoch erwies die Substanz sich durch ihr Verhalten gegenüber Jodwasserstoff, sowie dem Erhitzen mit Schwefelsäure von diesem Aether völlig verschieden. Durch Jodwasserstoffsäure wird sie verharzt und durch einprocentige Schwefelsäure wird sie gelöst und zersetzt; durch Uebersättigung dieser Lösung mit Potasche wurde ein Oel abgeschieden, welches nach weiterer Reinigung reines *Aceton*, vom Siedepunkt 57,5°, lieferte; aufserdem entstand

[1]) J. pr. Chem. [2] 37, 531.

Aethylalkohol. Man mufs demnach den oben genannten Aether als einen tertiären ansehen und ihm die Formel $CH_3-C(OC_2H_5)=CH_2$ beilegen. Die Umsetzung des Allylens mit weingeistigem Kali blieb also in der Phase stehen, welche zu constatiren bei anderen complicirteren Kohlenwasserstoffen nicht möglich war. Der entstandene *Aethylisopropenyläther* ist bei 170 bis 180° noch beständig.

Hercules Tornöe[1]) hat das *Trimethylen* und die Bildung des *Allylalkohols* aus *symmetrischem Dichlorhydrin* untersucht. Zur Ergänzung früherer Versuche über *Trimethylen* wurde diese Luftart nach Gustavson's[2]) Methode dargestellt und eine Dampfdichtebestimmung, sowie Analyse des Gases ausgeführt; dies liefs sich in einer einzigen Operation leicht erreichen, indem auf eine in der Originalabhandlung näher angegebene Weise das gereinigte Gas in ein mit trockener Kohlensäure zuvor gefülltes und gewogenes Gefäfs geleitet wurde, bis der gröfste Theil der Kohlensäure verdrängt war, und dann nach Wägung und Ablesen von Temperatur und Druck die Summe des Gewichtes des eingeschlossenen Gases und der beigemischten Kohlensäure bestimmt wurde. Bei der Verbrennung wurde dann das Gas mittelst Luft über Natronkalk und Chlorcalcium in das Verbrennungsrohr geleitet; die Differenz aus der Gewichtszunahme des Natronkalkrohres mit dem früher bestimmten Gewicht der Kohlensäure und des Kohlenwasserstoffs gab das Gewicht der verbrannten Gasmenge. Die Dampfdichte wurde zu 1,468 gefunden (theoretisch 1,455); in einem anderen Versuche 1,461; die Analyse zeigte auch, dafs das Gas die Formel C_3H_6 hatte. Die Einwirkung von Natrium auf *symmetrisches Dichlorhydrin* wurde von Neuem[3]) untersucht; das Dichlorhydrin, aus reinem Epichlorhydrin dargestellt, siedete bei 173,5 bis 175,5°, die überwiegende Menge bei 174,3°. Dichlorhydrin (50 g) wurde in absolutem Aether (150 bis 200 g) gelöst und mit der berechneten Menge Natrium auf einmal, unter energischer Abkühlung durch einen Brei von

---

[1]) Ber. 1888, 1282. — [2]) JB. f. 1887, 699; vgl. auch Freund, JB. f. 1882, 400, 647. — [3]) Hübner u. Müller, JB. f. 1870, 472.

Schnee und concentrirter Salzsäure, zusammengebracht; nach beendigter Reaction und Stehen von einigen Stunden wurde Wasser hinzugefügt, bis alles Chlornatrium gelöst war; nach Trennung der Flüssigkeitsschichten sodann der Alkohol aus der wässerigen Schicht abdestillirt und aus dem Destillat mittelst Potasche abgeschieden; die ätherische Schicht endlich nach dem Trocknen mit calcinirter Potasche fractionirt. Aus 100 g Dichlorhydrin liefsen sich 23 g fast reiner Alkohol gewinnen (50 Proc. der theoretischen Ausbeute); durch festes Kali wird er vom Chlor befreit. Mittelst Acetylchlorid in den Ester überführt, bildete sich ein bei 103 bis 105° siedender Körper, das gewöhnliche *Allylacetat*. Der Alkohol war mit dem gewöhnlichen *Allylalkohol* identisch, welches durch seine Ueberführung in *Thiosinamin* dargethan wurde, das bei 78,4° schmolz. Auch *Allylcarbonat*, $C_4H_7NO_2$, wurde durch Einleiten von Phosgen in Allylalkohol und Versetzen des fractionirten Productes mit Ammon dargestellt; nach Verdunsten der wässerigen Lösung zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Aether und Verdunsten des letzteren krystallisirte der Ester durch Eintauchen in Schnee; er ist unzersetzt destillirbar und bildet, langsam krystallisirt, lange Prismen, schmilzt bei 21,5° und siedet bei 203°, wenn er aus gewöhnlichem Allylalkohol dargestellt ist. — Tornöe wiederholte auch den von Buff[1]) gemachten Reductionsversuch, indem Er reines Dichlorhydrin in wässerigem, alkoholfreiem Aether mit Natriumamalgam versetzte; nach beendigter Reaction, Filtrirung, Trocknen mit Potasche und fractionirter Destillation wurde aufser einigen Tropfen Allylalkohol *symmetrisches Dichlorhydrin* erhalten. *Epichlorhydrin* lieferte mit überschüssigem Natriumamalgam wesentlich unverändertes Epichlorhydrin und ein wenig Allylalkohol.

G. Gustavson und N. Demjanoff[2]) untersuchten die Darstellung und Eigenschaften des *Allens*. Dieser Kohlenwasserstoff wurde mit Tribromhydrin als Ausgangsmaterial dargestellt, welches durch Einwirkung von Brom auf Allylbromür erhalten wurde.

---

[1]) JB. f. 1867, 374. — [2]) J. pr. Chem. [2] 38, 201.

Tribromhydrin wurde demgemäfs in einen mit Rückflufskühler verbundenen Kolben, welcher gepulvertes Aetzkali enthielt, vermittelst eines Tropftrichters eingebracht; es wird doppelt so viel Kali angewandt, als die Gleichung $C_3H_5Br_3 + KHO = C_3H_4Br_2 + KBr + H_2O$ fordert. Die Reaction geht beim Erhitzen auf 145 bis 150° zu Ende, ein nach Akroleïn riechendes Oel destillirt über und wird zuletzt durch Zusatz von Wasser bei 130° vollständig übergetrieben. Das getrocknete Oel liefert nach zwei- bis dreimaliger Destillation ein bei 139 bis 141° siedendes Product, welches aus *zweifach gebromtem Propylen* besteht; diese Verbindung wurde in einen mit Rückflufskühler verbundenen Kolben, in welchem Zinkstaub und 80 procentiger Weingeist enthalten war, eingetröpfelt, indem im Wasserbade erhitzt wurde; die Gasentwickelung läfst sich nach der Art des Zufliefsens des Bromürs leicht reguliren; aus 10 g des Bromürs wurden 900 bis 1000 ccm *Allen* erhalten, welches im Gasometer über Wasser gesammelt wurde. Das so dargestellte Allen ist ein farbloses, nach Allylen riechendes Gas, welches mit russender Flamme brennt und keinen Niederschlag mit ammoniakalischen Cupro- oder Silberlösungen giebt, sondern mit wässerigen Lösungen von Quecksilberchlorid oder -sulfat weifse Fällungen erzeugt; mit Brom bildet es rasch das Bromid $C_3H_4Br_4$, welches eine campherartig riechende Flüssigkeit zeigt und das auch durch directe Einleitung von dem aus Tribromhydrin und Zinkstaub entweichenden, mit Wasser gewaschenen Gase in Brom, welches unter einer Wasserschicht angebracht war, dargestellt wurde, wodurch die Reaction unter starker Wärmeentwickelung sich vollzog; das Product wurde dann mit Natronlauge geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Das Bromid hat das spec. Gewicht 2,729 bei 0°; bei ÷ 18° wird es krystallinisch und gegen 0° wieder flüssig; es wird bei der Destillation unter Bromwasserstoffbildung zersetzt. Von Allylentetrabromid unterscheidet sich das hier beschriebene *Allenbromid* besonders scharf dadurch, dafs es mit Zinkstaub *Allen* mit seinen oben genannten Eigenschaften erzeugt, während Allylenbromid Allylen giebt, welches mit ammoniakalischen Cupro- und Silberlösungen charakteristische Niederschläge liefert. Durch Erhitzen

von Allen mit Natrium und Aether im Rohre bei 100° während 24 Stunden wurde ein Niederschlag gebildet, welcher nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome, durch Zusatz von Alkohol und dann von Wasser *Allylen* lieferte; in Anbetracht Faworsky's Angaben [1]) beweist dieser Versuch, dafs das nach der oben erwähnten Methode dargestellte *Allen* wirklich *Dimethylenmethan*, $CH_2=C=CH_2$, ist. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt leicht Allen unter Gelb- und zuletzt Braunfärbung; nach Verdünnung der Lösung mit Wasser und Destillation werden aus dem Destillat durch Potasche *Acetone* ausgeschieden: $CH_2=C=CH_2 + 2H_2SO_4 = CH_3-C(HSO_4)_2-CH_3$; $CH_3-C(HSO_4)_2-CH_3 + H_2O = CH_3-COCH_3 + 2H_2SO_4$. Das oben erwähnte, *zweifach gebromte Propylen* mufs die Constitution $CHBr=CBr=CH_2$ und das *Allentetrabromid* die folgende $CH_2Br-CBr_2-CH_2Br$ haben; der zweifach *bromwasserstoffsaure Glycidäther* ist mit dem Allentetrabromid identisch.

A. A. Noyes [2]) berichtete über die *Einwirkung der Wärme auf Isobutylen*; die Untersuchung wurde vorgenommen, um die frühere Beobachtung, wonach das Vinyläthylen das erste Glied der Condensationsproducte des Aethylens beim Erhitzen ist, zu bestätigen [3]). Das Isobutylen wurde aus Isobutylalkohol und Schwefelsäure nach der von Erlenmeyer und Bunte [4]) für Aethylen angegebenen Methode gewonnen, während Puchot's [5]) Methode nicht für die Darstellung gröfserer Mengen Isobutylen geeignet ist. Das über Chlorcalcium getrocknete Isobutylen wurde durch ein dunkelrothglühendes Glasrohr geleitet und die gebildeten Producte durch mit Eis gekühlte U-Röhren, ferner durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung und dann durch Brom geleitet. Die Wirkung war schneller als bei Aethylen; Kohlenstoff wurde ausgeschieden, in den U-Röhren eine braune Flüssigkeit condensirt; reichlich Bromide und unabsorbirte Gase wurden gebildet, von Acetylen oder Acetylenkohlenwasserstoffen jedoch nur geringe Spuren erhalten. Als Producte der Zersetzung wurden nach-

---

[1]) Siehe oben, S. 802. — [2]) Technol. Quarterly 1888, 278. — [3]) JB. f. 1886, 573. — [4]) JB. f. 1873, 318. — [5]) JB. f. 1883, 514.

gewiesen: Wasserstoff, Methan, Aethylen, Propylen, Vinyläthylen, Benzol, Toluol, Styrol (?) und Naphtalin. Wie erwartet, war die Bildung von Aethylen nicht allein von derjenigen des Benzols und Naphtalins, sondern auch des Vinyläthylens begleitet.

A. J. Gorbow[1]) machte über die *Bromirung von Isobutylen* einige Bemerkungen; Er macht anläfslich einer Mittheilung Kondakow's[2]), über die Einwirkung von Chlor und Brom auf *Amylen*, darauf aufmerksam, dafs bei der Behandlung der Aethylenkohlenwasserstoffe mit Brom, selbst wenn starkes Abkühlen angewandt wird, immer Bildung von Bromwasserstoff beobachtet worden ist. Wahrscheinlich ist auch schon beobachtet worden, dafs bei der Einwirkung von Brom auf *Isobutylen*, in Gegenwart von Wasser, dieses immer stark sauer reagirt. Redzko hat vorläufig in diesem Wasser *Isobutyraldehyd*, bedeutende Mengen von *Isobutylenglykol* und wahrscheinlich *Isobutenol* gefunden; die Untersuchungen werden fortgesetzt.

L. M. Norton und A. A. Noyes[3]) haben das vierte Butin, *Methylisoallylen*, $CH_3-CH=C=CH_2$, dargestellt[4]). Für die Darstellung des Methylisoallylens wurde *Butylchloral*, welches aus käuflichem Crotonchloralhydrat bei der Destillation mit Schwefelsäure und Rectification über Kalk erhalten war, in berechneter Menge zu einer Mischung von gleichen Theilen Aether und Zinkäthyl, welche sich in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche befand, gegeben; nach einigen Stunden wurde die gebildete Zinkverbindung mit salzsäurehaltigem Wasser zersetzt; das dabei entstandene farblose Oel erstarrte bald; nach Umkrystallisation aus Aether krystallisirte Trichlorbutylalkohol in grofsen, monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 57°; die Ausbeute war 60 bis 70 Proc. Dieser Alkohol wurde einige Stunden im Sandbade am Rückflufskühler mit Phosphorpentachlorid erhitzt, das erhaltene Product mit Wasser behandelt und mit Dampf destillirt, über Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck fractionirt; das dabei

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 1168 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1886, 576. — [3]) Am. Chem. J. 10, 430. — [4]) Vgl. über die Isomeren Caventon, JB. f. 1873, 333; Bruylants, JB. f. 1875, 243; Lermontoff, JB. f. 1881, 359.

erhaltene *Methylisoallylentetrachlorid* [1]), dessen Ausbeute wegen der Bildung von $\alpha_2\beta$-*Trichlorbutylphosphat* nur gering ist, wurde in einer gekühlten Flasche mit dem gleichen Volum Alkohol und der berechneten Menge Zinkkupfer versetzt, der frei gemachte Kohlenwasserstoff durch einen Rückflufskühler geleitet und mit Hülfe von Eis und Salz condensirt, endlich wiederholt fractionirt. *Methylisoallylen* ist eine farblose Flüssigkeit von lauchartigem Geruch, siedet bei 18 bis 19°, wird nicht von ammoniakalischem Kupferchlorür gefällt, liefert mit Brom ein flüssiges *Dibromid*, welches weiter mit diesem ein *Tetrabromid* bei gewöhnlicher Temperatur bildet; dieses Tetrabromid ist eine farblose, bei —17° noch nicht erstarrende Flüssigkeit. Das oben erwähnte $\alpha_2\beta$-*Trichlorbutylphosphat* bildet, aus Alkohol krystallisirt, farblose, bei 85,3 bis 85,4° schmelzende Nadeln und hat die Formel $(C_4H_6Cl_3O)_3PO$.

A. Béhal [2]) hat *Isopropylacetylen* aus *Methylisopropylcarbonyl* dargestellt. Methylisopropylcarbonyl, $(CH_3)_2=CH-CO-CH_3$, wurde aus Isobutyrylchlorid und Zinkmethyl bereitet, indem das Chlorid tropfenweise in das durch Eis und Kochsalz gekühlte Zinkmethyl gebracht und das Reactionsproduct auf Eis gegossen wurde, wobei nur ein wenig Flüssigkeit aufschwamm, da das Keton in Wasser ziemlich löslich ist; durch fractionirte Destillation wurden aus 121 g Isobutyrylchlorid und 56 g Zinkmethyl 58 g Rohproduct erhalten; das rectificirte Product destillirte zwischen 90 und 100° (93 bis 96°). — Das *Methylisopropylcarbonyl* wurde mit Phosphorpentachlorid, welches sehr regelmäfsig einwirkte, in das *Chlorid* $(CH_3)_2=CH-CCl_2-CH_3$ überführt; das Reactionsproduct wurde mit Eis behandelt und die aufschwimmende Flüssigkeit getrocknet und destillirt; aus 30 g Keton und 83 g PCl_5 liefsen sich 46 g des Chlorids erhalten. Das rohe Chlorid (Gemisch von Mono- und Dichlorderivat) wurde mit 10 Vol. alkoholischem Kali im Rohre zehn Stunden auf 130 bis 140° erhitzt, das nach Acetylen riechende Product mit Wasser behandelt und die aufschwimmende Flüssigkeit getrocknet und destillirt, indem Alles, was bis 80°

---

[1]) Vgl. JB. f. 1886, 573. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 49, 23.

überging, aufgesammelt, das Destillat hiernach rectificirt und nur das unter 40° Destillirende aufbewahrt wurde. Der Siedepunkt der Verbindung schien gegen 30° zu liegen; dieselbe vereinigt sich mit ammoniakalischer Silberlösung; die dadurch gebildete weifse Substanz ist in Alkohol sehr löslich, in Wasser nicht ganz unlöslich; die siedende, alkoholische Lösung liefert beim Erkalten prismatische Nadeln; bei weiterem Erhitzen schwärzt sie sich und setzt einen Silberspiegel ab. Die Darstellungsweise und Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs charakterisirt diesen als *Isopropylacetylen*, $(CH_3)_2=CH-C\equiv CH$; das isomere *Dimethylallylen*, $(CH_3)_2=C=C=CH_2$, entsteht nach Béhal's Ansicht bei dieser Reaction nicht.

Derselbe[1]) hat die Umwandlung von *Oenanthyliden*[2]) und *Capryliden*[3]) in *substituirte Acetylene* unter dem Einflufs von alkolischem Kali untersucht. Faworsky hat früher[4]) eine solche Umwandlung von *Propylacetylen* und *Aethylacetylen* nachgewiesen; das Oenanthyliden wurde durch siebenstündige Behandlung von Oenanthylenchlorid mit trockenem Kalihydrat bei 140 bis 150° erhalten; nach Ausscheiden mit Wasser und Rectification wurde der unter 115° siedende Kohlenwasserstoff in die Kupferverbindung übergeführt und diese mit Salzsäure zersetzt; das Oenanthyliden wird dann als eine bei 102° (750,6 mm) siedende Flüssigkeit von der Dichte 0,7508 bei 0° erhalten. Nach 24 stündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali im Oelbade auf 140 bis 150° zeigt das Reactionsproduct keine acetylenartige Eigenschaften, es siedet bei 112 bis 113° (750,4 mm), hat die Dichte 0,7632 bei 0°, liefert keine Kupfer- und Silberverbindungen, verbindet sich aber mit Quecksilber und giebt bei der Hydratation mittelst Schwefelsäure ein Methylaceton; der erhaltene Körper verbindet sich auch mit Natriumdisulfit. — Das Umwandlungsproduct des Oenanthylidens ist demnach mit *Methylbutylacetylen*, $C_4H_9-C\equiv C-CH_3$, und nicht mit Truchot's bei 103° siedendem Heptoylen[5]) aus Petroleum identisch. Durch Erhitzen von *Chlor-*

[1]) Bull. soc. chim. [2] 49, 581. — [2]) JB. f. 1875, 244. — [3]) JB. f. 1866, 433. — [4]) JB. f. 1887, 703. — [5]) Dissertation, Besançon 1868.

önanthylen mit überschüssigem, alkoholischem Kali, 70 Stunden im Rohre bis auf 140 bis 150°, wurde ein unter 115° destillirender Kohlenwasserstoff, welcher Kupfer- und Silberreagens nicht fällte, sondern mit weingeistigem Silbernitrat eine Silberverbindung lieferte, erhalten; über 115° destillirte ein Product, welches noch etwas Chlorderivat enthielt; da die Umwandlung des Chlorderivates demnach eine langsame ist, so kann man nicht erwarten, nach 70 Stunden den wahren Acetylenkohlenwasserstoff wieder zu finden. Das monochlorirte Capryliden lieferte nach 72 Stunden bei dieser Behandlung keinen Acetylenkohlenwasserstoff. — Das *Capryliden* der Acetylenreihe lieferte, bei der oben erwähnten Behandlung mit alkoholischem Kali, in 36 Stunden eine mit dem früher von Béhal aus Caprylen [1]) erhaltenen Kohlenwasserstoff identische Verbindung; in Betracht der leichten Umwandlung der wahren Acetylene regt sich die Frage an, ob das vom Caprylen sich ableitende *Capryliden* nicht ein wahres Acetylen sei und ob die beobachtete Verschiedenheit von dem Capryliden aus Caprylaldehyd nicht unter dem Einflufs der angewandten Reagentien hervorgerufen worden sei. Verschiedene Versuche wurden angestellt, um diese Frage zu beantworten; sie ergaben, dafs die ausgesprochene Muthmafsung vielleicht richtig ist; weitere Versuche müssen indefs noch angestellt werden, um die Frage endgültig zu lösen.

Derselbe [2]) hat über die *Umwandlung von Methylvalerylacetylen in Hexylacetylen* berichtet. Faworsky [3]) hat neuerdings Methyläthylacetylen in Propylacetylen übergeführt; analog hat Béhal jetzt *Capryliden*, welches aus Bromcaprylen und trockenem Kali dargestellt, und dann mittelst alkoholischer Silbernitratlösung von ein wenig Acetylenkohlenwasserstoff befreit, sowie mit Wasser behandelt, getrocknet und destillirt war, mit Natrium im Rohre erwärmt. Im Wasserbade trat nur schwache Reaction ein; als es aber im Kochsalzbade, unter wiederholtem Schütteln, 36 Stunden erhitzt wurde, trat Reaction ein; nach dieser Zeit wurde das Rohr geöffnet, nach Verdünnen mit Benzol der Inhalt von dem

---

1) JB. f. 1887, 700 f. — 2) Bull. soc. chim. [2] 50, 629. — 3) Dieser JB., S. 799.

überschüssigen Natrium abgesiebt, die Flüssigkeit filtrirt und der auf dem Filter gebliebene Niederschlag mit wenig Benzol gewaschen und sogleich bei 110° getrocknet; er lieferte mit Wasser eine alkalische Lösung, ein Kohlenwasserstoff wurde jedoch aus diesem Producte nicht isolirt. Die filtrirte Benzollösung lieferte dagegen nach Fractioniren eine zwischen 125 bis 135° destillirende Flüssigkeit, welche sogleich ammoniakalische Cuprochloridlösung fällte; der entstandene gelbe Niederschlag war ein *Kupfercaprylidenür*. — Das Natrium hat demnach durch eine einfache „Contactreaction" einen substituirten Acetylenkohlenwasserstoff in einen wahren Acetylenkohlenwasserstoff übergeführt.

Derselbe[1]) hat die Hydratation des *Methylamylacetylens* untersucht und ein neues Keton, *Aethylamylcarbonyl*, dargestellt. Bei der Hydratation von Capryliden (aus Caprylen) mittelst Schwefelsäure[2]) hat Béhal die Vermuthung geäufsert, dafs sich aufser *Methylhexylcarbonyl* noch *Aethylamylcarbonyl* bildete; es ist Ihm gelungen, diese Verbindung zu isoliren. Das Product der Hydratation von Methylamylacetylen wurde mit Natriumdisulfit vereinigt; nach Abpressen der gebildeten Verbindung ist die wässerige Flüssigkeit mit einer ölartigen Schicht bedeckt, welche nach Waschen, Trocknen und Destilliren die bei 164 bis 166° destillirende Verbindung $C_8H_{16}O$, *Aethylamylcarbonyl*, liefert. Dieser Körper verbindet sich nicht mit Disulfit, ist in Wasser unlöslich, besitzt einen durchdringenden Geruch und die Dichte 0,8502 bei 0°; dafs diese Verbindung, neben dem Methylhexylcarbinol, entstehen kann, beweist, dafs die am Acetylenkohlenstoff gebundene Alkylgruppe keinen Einflufs auf die von dem Schwefelsäurerest eingenommene Stellung ausübt, indem dieser sich beliebig mit der einen oder der anderen Alkylgruppe verbindet, während man bei den echten Acetylenen nie Aldehyd erhält, da der Schwefelsäurerest sich nicht neben dem Acetylenwasserstoff anlegen kann.

F. P. Venable[3]) untersuchte die *Bromirung des Heptans*[4]);

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 50, 359. — [2]) JB. f. 1887, 701. — [3]) Am. Chem. J. 10, 237. — [4]) Vgl. JB. f. 1880, 438, wo statt J. P., F. P. Venable zu lesen ist.

durch neue Versuche zeigt Er, dafs weder durch Eintröpfeln von Brom in siedendes Heptan oder durch Einwirkung von dampfförmigem Brom auf weniger heifses Heptan, noch durch Schütteln von Brom mit kaltem Heptan das beschriebene secundäre Bromid allein entsteht; die erste Methode liefert wesentlich das secundäre Bromid; die zweite das secundäre nebst dem primären und die dritte hauptsächlich Verbindungen mit hohem Bromgehalt, wahrscheinlich verschiedene isomere Heptylenbromide. — Die Wirkung des Broms scheint somit der des Chlors ganz ähnlich zu sein.

Robt. G. Grissom[1]) untersuchte die Wirkung der *chlorigen Säure* auf *Heptylen*. Dieser Kohlenwasserstoff wurde aus Heptan von *Pinus sabiniana* dargestellt, indem das Heptan erst bromirt und dann das secundäre Bromid mit Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur in 12 bis 15 Stunden behandelt wurde; um den Alkohol von dem Heptylen zu trennen, wurde darauf destillirt, indem das Ende des Condensationsrohres unter Wasser mündete, welches den Alkohol zurückhielt. Nach wiederholter Destillation siedete das Heptylen bei 98 bis 100°. Da die durch die Einwirkung der chlorigen Säure auf das Heptylen gewonnenen Producte nicht mit völliger Sicherheit festgestellt wurden, sei nur gesagt, dafs Essigsäure, ein Chlorhydrin und eine chlorhaltige Verbindung nachzuweisen waren.

S. Przybytek[2]) hat einen neuen Kohlenwasserstoff: *Diisokrotyl* nebst Derivaten untersucht. Demselben, aus Isokrotylbromid durch Einwirkung von Natrium erhalten, schreibt Er die Structur $C(CH_3)_2{=}CH{-}CH{=}C(CH_3)_2$ zu. *Isokrotylbromid*, $(CH_3)_2C{=}CHBr$, Siedepunkt 91 bis 96° (754 mm), aus Isobutylen gewonnen, reagirt, wenn es zu mit Aether überschichtetem, metallischem Natrium gegossen wird, erst nach 15 bis 20 Minuten; die Einwirkung ist dann stürmisch, weshalb die Röhren, in welche das Gemisch gebracht wurde, vor dem Zuschmelzen durch kaltes Wasser gekühlt werden; nach dem Zuschmelzen wurden die Röhren bei Zimmertemperatur im Wasserbade stehen gelassen; nach fünf Tagen war der

---

[1]) Am. Chem. J. 10, 225. — [2]) Ber. (Ausz.) 1888, 709.

Inhalt gelb und hatte um $^1/_5$ seines Volums abgenommen; dann wurden die Röhren noch zehn Tage lang bei 30 bis 40° hingestellt, bis keine weitere Volumabnahme zu constatiren war; als sie geöffnet wurden, entwich eine bedeutende Gasmenge, hauptsächlich aus *Isobutylen* bestehend. Der Aether wurde nun verjagt und dann ein hauptsächlich zwischen 120 bis 150° destillirendes Reactionsproduct erhalten, während aufser unverändertem Natrium ein harziger Rückstand zurückblieb. Da das *Diisokrotyl* sich leicht polymerisirt, gelang es nicht, eine constant siedende Fraction zu erhalten; bei wiederholtem Destilliren erniedrigte die Siedetemperatur sich bedeutend, während der Kohlenwasserstoff nach dem Aufbewahren immer höher siedete; unmittelbar nach dem Destilliren bei 125 bis 130° lieferte der Kohlenwasserstoff beim Abkühlen zwischen 4 bis 5° schmelzende Krystalle; nach mehrmonatlichem Aufbewahren gab dieselbe Probe zwischen 12 und 22° schmelzende Krystalle. Das spec. Gewicht des zwischen 125 bis 130° siedenden Diisokrotyls ist 0,7726 bei 18°. Der Kohlenwasserstoff absorbirt begierig Sauerstoff an der Luft (1 ccm Diisokrotyl absorbirt in fünf Tagen 17,7 ccm Sauerstoff im Eudiometer über Quecksilber); mit Brom bildet er ein flüssiges *Tetrabromid;* mit unterchloriger Säure unter gleichzeitiger Addition von Sauerstoff die farblose, in Aether lösliche, flüssige *Verbindung* $C_8H_{14}(OH)OCl$, welche allmählich braun und dickig wird; durch Versetzen der ätherischen Lösung dieser Verbindung mit pulverförmigem Aetzkali geräth der Aether ins Sieden, und man erhält nach Filtriren und Destillation unter vermindertem Druck das *Diisokrotyldioxyd*, $C_8H_{14}O_2$, im unreinen Zustande. Durch Behandlung der zwischen 120 bis 150° (80 bis 100 mm Druck) destillirenden Fraction mit Wasser wird das krystallinische Hydrat dieses Dioxyds, d. h. der *Octylerythrit*, $C_8H_{14}(OH)_4$, erhalten, welcher in Wasser leicht löslich ist und aus der Lösung, nach Ausschütteln eines gleichzeitig entstandenen Oeles mit Aether, in langen, durchsichtigen Prismen über Schwefelsäure krystallisirt; diese verwittern an der Luft, indem ein unvollständiges *Anhydrid des Octylerythrits*, $C_8H_{16}O_3$, entsteht, welches ein weifses, bei 152 bis 154° schmelzendes Pulver ist. — Der erwähnte Octylerythrit entsteht auch,

wenn *Diisokrotylchlorhydrinoxyd* ($C_8H_{14}(OH)OCl$, siehe oben) mit Wasser und Bleioxyd im Rohre auf 100° erwärmt wird.

E. Sokolow [1]) untersuchte die aus dem *Methyldipropyl-* und *Aethyldipropylcarbinol* entstehenden *Kohlenwasserstoffe*, C_8H_{16} und C_9H_{18}. Bei der Darstellung von Methyldipropylcarbinol [2]) aus Butyron mittelst Zink und Jodmethyl entsteht der Kohlenwasserstoff C_8H_{16}; dieser ist eine leicht bewegliche, bei 120,4° (corr.) siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche das spec. Gewicht 0,73138 bei 20° und 0,72287 bei 30° besitzt, sowie in ätherischer Lösung mit Brom das Bromid, $C_8H_{16}Br_2$, liefert; da der Kohlenwasserstoff bei der Oxydation mit Chromatlösung Propionsäure und Essigsäure liefert, ist seine Constitution durch die Formel $(C_3H_7, CH_3)C{=}CH(C_2H_5)$ angegeben. — Der *Kohlenwasserstoff* C_9H_{18}, welcher aus Aethyldipropylcarbinol [3]) durch Einwirkung von alkoholischem Kali entsteht, zeigt ähnliche Eigenschaften, siedet bei 139,5° (corr.) unter 758,2 mm Druck und besitzt das spec. Gewicht 0,74333 bei 20°, sowie 0,73449 bis 30°; es verbindet sich energisch mit Brom.

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.

A. Baeyer [4]) berichtete in einer sehr ausführlichen Abhandlung über die *Constitution des Benzols.* — Zur Weiterführung der von Ihm früher [5]) veröffentlichten Speculationen über die Natur des Kohlenstoffatoms ist die Feststellung der Constitution des Benzols vor allem nöthig. Um einen Einblick in die räumliche Lagerung der Atome und in die Natur der im Benzol waltenden chemischen Anziehungskräfte zu erhalten, mufs man von den am besten bekannten Verbindungen — den gesättigten Gliedern der Fettreihe — ausgehen und schrittweise ihre Umwandlung in Benzolderivate verfolgen, oder umgekehrt alle

1) Chem. Centr. 1888, 246 (Ausz.). — 2) JB. f. 1886, 1217. — 3) JB. f. 1886, 1215. — 4) Ann. Chem. 245, 103 bis 185. — 5) JB. f. 1886, 581.

Zwischenproducte auf das Genaueste studiren, welche den Uebergang von Benzol zu den Fettkörpern vermitteln. Auf dem ersteren Wege gelang es, *Bernsteinsäureäther* in *Terephtalsäure* zu überführen, indem als Zwischenproducte *Succinylobernsteinsäureäther* und *Dioxyterephtalsäureäther* [identisch mit Hermann's[1]) Chinondihydrodicarbonsäureäther] entstehen, und aus dem Studium der Beziehungen zwischen diesen vier Körpern ergab sich, dass das Hexahydrobenzol mit dem Hexamethylen identisch ist[2]). Da es wegen des Vorhandenseins von Sauerstoffatomen nicht möglich war, in die Natur der Zwischenproducte tiefer einzudringen, schlug Baeyer den umgekehrten Weg ein und suchte durch Reduction der Terephtalsäure einfacher gebaute Hydrosäuren zu erhalten[3]). — Die Unrichtigkeit der Prismenformel ist durch die Ueberführung von *Hexamethylen* im Benzol bewiesen, indem die *Succinylobernsteinsäure* sich in *Dioxyterephtalsäureäther* überführen liefs, welcher Aether dieselben zwei Parastellungen wie die ursprüngliche Hexamethylenverbindung enthält[4]); damit fällt auch die Möglichkeit der Bildung eines Hexahydrobenzols von anderer Constitution als der des Hexamethylens fort. — Durch Natriumamalgam läfst sich die *Terephtalsäure* successive in die Di-, Tetra- und Hexahydrosäure verwandeln, indem in der Kälte zwei, in der Wärme vier und nur sehr schwierig sechs Atome Wasserstoff addirt werden; die *Hexahydrosäure* entsteht besser durch Reduction des Hydrobromids der Tetrahydrosäure, verhält sich wie eine gesättigte Säure und tritt in zwei geometrisch isomeren Formen auf; sie ist als *Hexamethylen-p-dicarbonsäure* zu betrachten; auch ihre Substitutionsproducte verhalten sich wie gesättigte Verbindungen gegenüber Permanganat und Brom; es existiren zwei Monobromhexahydrosäuren, welche stellungsisomer sind; die erste entsteht durch Einwirkung von Brom in der Hitze auf die Hexahydrosäure, die zweite durch Addition von Bromwasserstoff zu der Tetrahydrosäure; beide Bromproducte liefern dieselbe *Tetrahydrosäure* bei der Behandlung mit alkoholischem

---

[1]) JB. f. 1882, 895; vgl. Baeyer, JB. f. 1886, 1393. — [2]) JB. f. 1886, 585. — [3]) JB. f. 1886, 581. — [4]) Vgl. Ladenburg, JB. f. 1887, 706.

Kali, welche Hydrosäure auch aus Terephtalsäure entsteht; daher mufs dieser Säure die Formel (H, COOH)=C–CH_2–CH_2–C(COOH)=CH–CH_2 beigelegt werden, welche noch weiter discutirt werden kann. — Zur *Nomenclatur der Verbindungen mit ringförmiger Anordnung* der Kohlenstoffatome und doppelten Bindungen schlägt Baeyer vor, die doppelten Bindungen mit dem grofsen griechischen Δ zu bezeichnen und nach den Kohlenstoffatomen zu numeriren: $(COOH)-\underset{1}{C}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{CH}=\underset{4}{C}(COOH)-\underset{5}{CH_2}-\underset{6}{CH_2}$ ist z. B. $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure, $(COOH)-\underset{1}{C}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{CH_2}-\underset{4}{CH_4}(COOH)-\underset{5}{CH}=\underset{6}{CH}$ ist $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure u. s. w. — Die *Tetrahydroterephtalsäure*, welche durch directe Reduction der Terephtalsäure entsteht, enthält eine doppelte Bindung zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen; sie enthält keine Parabindung, was durch das Verhalten des Bromadditionsproductes bewiesen wird, indem dieses bei der Reduction wieder die Tetrahydrosäure liefert, ganz analog dem Verhalten der zweifach gebromten, gesättigten Fettsäuren, welche durch Addition von Brom entstehen und das Brom an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten; in dem Dibromid ist dann auch zwischen den genannten benachbarten Kohlenstoffatomen eine doppelte Bindung vorhanden. Auch auf anderen Wegen wird dasselbe von Ihm bewiesen. — Die durch directe Reduction der Terephtalsäure entstehende Tetrahydrosäure enthält die doppelte Bindung zwischen einem mit Carboxyl verbundenen Kohlenstoffatom und einem benachbarten, denn die durch Substitution erhaltene *α-Monobromsäure* liefert bei der Behandlung mit Alkalien eine *Tetrahydrosäure*, welche mit der durch Reduction der Terephtalsäure gewonnenen identisch ist; der Tetrahydrosäure kommt demnach die Bezeichnung „*Δ^{1}-Tetrahydrosäure*“ zu. — Da das Dibromid der erwähnten Δ^{1}-Tetrahydrosäure beim Kochen mit Natron eine mit der durch Reduction gewonnenen identische *Dihydrosäure* liefert, und da es sich nachweisen läfst, dafs diese zwei doppelte Bindungen enthält, sowie dafs bei der Einwirkung von Brom auf den Aether des Dibromids ein Lactonäther entsteht, der mit

Eisessig und Zinkstaub die Aethersäure der Dihydrosäure liefert, so folgt für die Dihydrosäure die Formel „$\Delta^{1,5}$-*Dihydrosäure*“, (COOH)C=CH–CH_2–C(H, COOH)–CH=CH; demnach entsteht durch directe Reduction der Terephtalsäure die $\Delta^{1,5}$-*Dihydroterephtalsäure*. — Für die *Terephtalsäure* nimmt Baeyer eine Constitution an, welche durch keine der bisherigen Theorien erklärt wird; diese Säure ist im Gegensatz zu den genannten Hydrosäuren sehr beständig und kann daher keine doppelte Bindungen im gewöhnlichen Sinne enthalten; damit fallen die Formeln von Kekulé und Dewar [1]) sowie die Oscillationsformel von Kekulé [2]) fort; auch Claus' [3]) Diagonalformel wird verworfen, da sie nicht mit der Constitution der Dihydroterephtalsäure in Einklang zu bringen ist, obgleich sie das Verhalten der Terephtalsäure befriedigend erklärt. Baeyer bemerkte ferner, dafs Claus in einem unerklärlichen Irrthum befangen sei, wenn Er seiner Diagonalformel keine räumliche Bedeutung beilege (siehe unten). — Die von Kekulé [4]) im Jahre 1865 gegebene Formel, welche später wegen des in derselben *dreiwerthig* wirkenden Kohlenstoffs aufgegeben wurde, genügt dagegen allen Anforderungen; nimmt man an, dafs die sechs Kohlenstoffatome sich in Folge der Anziehung der freien Valenzen so um die durch die Seiten des Sechseckes gebildete Axe drehen, dafs ihre Richtung nach innen zu in die Ebene des Ringes fällt, so liegen diese sechs Angriffspunkte im Inneren des Ringes in völlig symmetrischer Lage, und können sich dort so gegenseitig paralysiren, dafs sie für gewöhnlich nicht zur Geltung kommen, d. h. der Kohlenstoff ist im Benzol dreiwerthig; am einfachsten kann man sich mit der Vorstellung begnügen, dafs ein Gleichgewichtszustand vorhanden ist, welcher je nach der Natur des Eingriffs bald das eine, bald das andere Gebilde in die Erscheinung treten läfst. Baeyer giebt auf Grundlage der Kekulé'schen Formel ein Modell für das *Benzol*; in diesem Modell unterscheidet man in mechanischer Beziehung cen-

[1]) Edinburgh R. Soc. Proc. 24 (1867), 82. — [2]) JB. f. 1872, 7 f. — [3]) Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organ. Chemie, Freiburg 1867, S. 207; vgl. JB. f. 1875, 365; f. 1882, 407. — [4]) JB. f. 1865, 287.

trale Valenzen, welche die Atome dem Mittelpunkte zu nähern suchen, und peripherische Valenzen, welche entgegengesetzt wirken; diese Kräfte sind im Benzol selbst im Gleichgewicht; wird aber Wasserstoff aufgenommen, indem dieser sich mit zwei centralen Valenzen verbindet, dann äufsert sich die peripherische Spannkraft durch Erweiterung des Ringes und die vier übrigen Valenzen treten zu zwei doppelten Bindungen zusammen; daher zeigen die Di- und Tetrahydroterephtalsäure den Charakter ungesättigter Fettsäuren. — Baeyer bezeichnet seine neue Benzolformel als *„centrische Formel“*; der Grund, weshalb die centralen Valenzen passiv sind, läfst sich bei dem heutigen Zustande unserer Kenntnisse nicht angeben. — Die geometrische Isomerie der Hexahydroterephtalsäure läfst sich auf die Anwesenheit asymmetrischer Kohlenstoffatome zurückführen; sie unterscheidet sich jedoch wesentlich von derjenigen geometrischen Isomerie, welche durch die Gegenwart zweier asymmetrischen Kohlenstoffatome in offenen Ketten, z. B. in der Weinsäure, bedingt ist, indem bei der *Hexahydroterephtalsäure* die geometrische Isomerie verschwindet, wenn eine Carboxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt wird, wobei Hexahydrobenzoësäure entsteht, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. In der Hexahydroterephtalsäure ist die Asymmetrie der Kohlenstoffatome durch einander bedingt; Baeyer nennt diese Form der Asymmetrie, welche ringförmigen Gebilden eigenthümlich ist, *„relative Asymmetrie“*; die geometrische Isomerie der Hexahydroterephtalsäure entspricht ganz und gar derjenigen der Fumarsäure und der Maleïnsäure, wie näher erörtert wird. Die „maleïnoïde“ Hexahydroterephtalsäure geht unter folgenden Bedingungen in die „fumaroïde“ über: a) durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180°; b) durch eine jede Substitution, welche an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom vorgenommen wird, während chemische Veränderungen an einem anderen Kohlenstoffatom vor sich gehen können, ohne irgend welche, es sei denn sehr geringe Aenderung der geometrischen Form zu bewirken.

Die Wislicenus'sche Theorie [1]) ist auf den vorliegenden

---

[1]) JB. f. 1886, 35.

Fall nicht anwendbar, so lange die Ueberführung der Hexahydroterephtalsäure in Korksäure durch Reductionsmittel nicht nachgewiesen worden ist. Baeyer giebt für den vorliegenden Fall folgende Erklärung: Die Beständigkeit der Gruppirung der vier mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Atome, welche die Existenz von geometrischen Isomeren möglich macht, richtet sich nach der Temperatur; in der Wärme und bei chemischen Eingriffen am asymmetrischen Kohlenstoffatom tritt eine Aenderung der Gruppirung ein, wobei der Uebergang in die fumaroïde Säure stattfindet. — Zur *Nomenclatur geometrisch isomerer Substanzen* schlägt Baeyer vor, solche Körper mit dem Zeichen Γ zu bezeichnen und durch einen beigefügten Index die Art der Isomerie auszudrücken; Verbindungen, welche absolut asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, werden mit $+$ $-$ bezeichnet, z. B. Γ^{++}-, Γ^{--}- oder Γ^{+-}-Weinsäure. — Für die relative Asymmetrie bei ungesättigten Verbindungen und gesättigten Ringen schlägt Er die Bezeichnung „*cis*“ und „*trans*“ vor, welche andeuten sollen, dafs der eine Bestandtheil diesseits, der andere jenseits der Ebene des Ringes befindlich ist. Die *fumaroïde* Säure wird $\Gamma^{\text{cis trans}}$-Hexahydrosäure, die *maleïnoïde* Γ^{cis}-Hexahydrosäure bezeichnet; auch könnte man für „cis“ den spiritus lenis ᾿ und für „trans“ den spiritus asper ῾ schreiben. — Baeyer beschreibt ferner die *Reductionsproducte der Terephtalsäure;* diese Säure selbst wurde im Grofsen aus *p-Xylol* erhalten, welches zunächst in p-Xylylenbromid, sodann in Xylylendiacetat überführt wurde; die letzte Verbindung wurde mit alkalischer Permanganatlösung oxydirt und die Terephtalsäure aus der filtrirten Flüssigkeit durch allmählichen Zusatz von Säure ausgefällt. — *Terephtalsäure-Methyläther*, bereitet durch Erhitzen der fein gepulverten Terephtalsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid im Wasserbade und Eintragen der Lösung in überschüssigen Holzgeist, schied sich nach dem Erkalten aus. Er ist farb- und geruchlos, schmilzt bei 140°, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heifsem etwas (1:300) löslich, in Holzgeist schwer, in Aethylalkohol leichter löslich. Die Krystallform ist rhombisch (Muth-

mann), $a:b:c = 0{,}84281:1:3{,}0826$. *Terephtalmethyläthersäure* wird aus dem Methyläther durch Verseifen mit alkolischem Kali in der Kälte erhalten und scheidet sich beim Zusatz von Wasser amorph aus; sie ist in heifsem Wasser löslich und aus diesem krystallisirbar; sie bildet feine, gegen 230° schmelzende Nadeln, sublimirt bei wenig höherer Temperatur und wird beim Erwärmen mit Alkalien sofort verseift; dieselbe Säure bildet sich bei der Behandlung des Esters mit 15 Thln. einer Mischung von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure, Wasser und Eisessig im Wasserbade, bis sich Alles in Soda löst. — *$\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure* wird durch Reduction von Terephtalsäure (50 g), welche in einem Gemisch von 120 g Natronlauge (spec. Gewicht 1,22) und 400 g Wasser gelöst ist, mit dreiprocentigem Natriumamalgam (3,5 Kilo) erhalten. (Die frühere Angabe von Baeyer[1]), dafs Terephtalsäure in der Kälte von Natriumamalgam nicht reducirt werde, beruht auf einem Irrthum.) Die erhaltene Dihydrosäure wird zur Reinigung in ihren Aether umgewandelt und daraus durch Verseifen mit wässerigem Kali rein gewonnen; das nicht gereinigte Product enthält *p-Toluylsäure*. — Die Dihydrosäure ist der Terephtalsäure vollkommen ähnlich und krystallisirt in feinen Nadeln. *Dihydroterephtalsäure-Methyläther* wird durch Lösen der fein gepulverten Dihydrosäure in 2 Mol. Phosphorpentachlorid und Eingiefsen der Lösung in überschüssigen Holzgeist erhalten; er krystallisirt in Blättchen oder Nadeln aus heifsem Holzgeist oder Alkohol, löst sich leichter in Chloroform, Aether und Eisessig und krystallisirt am schönsten aus Essigäther. Er bildet monosymmetrische, dicke Tafeln nach dem Orthopinakoid, $a:b:c = 1{,}52:1:2{,}79$; $\beta =$ ca. 74°, mit dem Schmelzpunkt 130°; seine alkoholische Lösung zeigt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali intensive Gelbfärbung und unterscheidet sich dabei von den anderen Estern dieser Gruppe[2]). — *Dihydroterephtalmethyläthersäure* wird durch Verseifen der Methyläther erhalten; sie bildet feine, oder bei langsamem Erkalten breite Nadeln, Schmelzpunkt 225°, die bei stärkerer Wärme sublimiren; beim Erwärmen mit wässerigen

[1]) JB. f. 1886, 581 f. — [2]) Vgl. Purdie's Reaction auf Maleïnsäureäther, JB. f. 1885, 1369.

Alkalien wird sie augenblicklich verseift. — Um offene oder ringförmig geschlossene, ungesättigte Säuren von offenen oder ringförmig geschlossenen gesättigten, sowie von den Carbonsäuren des Benzols und ähnlichen Gebilden zu unterscheiden, empfiehlt Baeyer die Oxydationsfähigkeit der Substanz gegenüber Kaliumpermanganat in *Sodalösung* zu untersuchen; *Terephtalsäure* wird dadurch in der Kälte gar nicht, in der Wärme sehr langsam angegriffen; *Dihydro-* und *Tetrahydroterephtalsäure* werden in der Kälte momentan oxydirt; *Hexahydroterephtalsäure* wird in der Kälte nicht, in der Wärme ziemlich schnell angegriffen; die halogenhaltigen Säuren verhalten sich in derselben Weise. Diese Methode empfiehlt sich auch zur Trennung der genannten Säuren; sie hat allgemeine Gültigkeit und bietet, wie Baeyer's Versuche zeigen, ein ausgezeichnetes Mittel, um alle ungesättigten Säuren von gesättigten und von Benzolcarbonsäuren zu trennen; Ameisensäure, die ungesättigten Säuren, die ungesättigten Wasserstoffadditionsproducte der Benzolcarbonsäuren werden momentan oxydirt, während die gesättigten Säuren, mit Ausnahme von Ameisensäure, die Benzol- und Naphtalincarbonsäuren etc. sich nicht momentan oxydiren; auch eine grofse Reihe anderer Körper wurden in dieser Richtung geprüft. — *Dihydrobromid der $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure*, $C_8H_{10}Br_2O_4$ (wahrscheinlich 2,6), wird durch Erhitzen des Aethers (3 g) mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (15 ccm) einen Tag lang auf 120° im Rohr, Versetzen mit Wasser, Lösen des gebildeten Niederschlages in Soda, Zerstörung der beigemischten Dihydrosäure mit Permanganat und Zusatz einer Säure erhalten, sowie durch Umwandlung in den Methyläther gereinigt, welcher wieder durch gesättigte Bromwasserstoffsäure bei 100 bis 120° verseift wird; die Verbindung bildet ein Krystallpulver; sie liefert mit Eisessig und Zinkstaub die Hexahydrosäure, mit alkoholischem Kali die Dihydrosäure, durch Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser wahrscheinlich *Dihydrobenzoësäure*. — Der *Methyläther* (Schmelzp. 166°) des erwähnten Dihydrobromids, $C_{10}H_{12}Br_2O_4$, krystallisirt aus Essigäther monosymmetrisch, in dicken Tafeln nach der Basis $a : b : c = 1,5477 : 1 : 3,0027$; $\beta = 85^0 17'$. Die Bromatome sind hier viel

fester gebunden als in der Säure. Ein *Dibromid des Dihydroterephtalsäure-Methyläthers* liefs sich (aus dem Dihydroäther durch Lösen in Chloroform und Zusatz einer Lösung von Brom in Chloroform) nicht rein erhalten; mit concentrirter Schwefelsäure und Eisessig verseift, lieferte es die *Methyläthersäure des Dibromids der Dihydroterephtalsäure*, welche farblose Blättchen oder feine Nadeln bildet. Diese Methyläthersäure liefert durch Behandlung mit Holzgeist und Salzsäure wieder den obigen Aether, $C_{10}H_{12}Br_2O_4$, in schönen Krystallen, die wahrscheinlich asymmetrisch sind und bei 90° schmelzen. Das *Dibromid der Dihydroterephtalsäure* zeigt kleine Rhomboëder; es bildet sich nicht ganz glatt durch Verseifen des Aethers mit gesättigter Bromwasserstoffsäure. — *Tribromlactonäther der Hexahydroterephtalsäure*, $C_9H_9Br_3O_4$, aus dem Dibromid des Dihydroterephtalsäureäthers durch Uebergiefsen mit überschüssigem Brom erhalten, bildet farblose Blättchen oder Nadeln, die bei 187 bis 188° schmelzen und in Aether schwer, in Holzgeist und Alkohol etwas leichter, in warmem Chloroform und Eisessig noch leichter löslich sind; seine Constitution wird durch die Formel (O–CO)CBr–CHBr–CH–CH($COOCH_3$)–CH_2–CHBr angegeben. — *Δ¹-Tetrahydroterephtalsäure*, $C_8H_{10}O_4$ [1], durch Reduction der Dihydroterephtalsäure mit Natriumamalgam in der Wärme erhalten, krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten, kurzen, dicken Prismen, ist bei 16,5° in 980 Thln., bei 100° in 120 Thln. Wasser löslich, schmilzt bei oberhalb 300° und sublimirt; die Krystalle sind asymmetrisch, tafelförmig nach (100); Winkel (100):(110) 82° 56′; (110):(010) 30° 40′; (100):(001) 89° 33′. Das *Calciumsalz* der Säure bildet spiefsige, schwer lösliche Krystalle; das *Silbersalz* ist ein weifser, amorpher Niederschlag. Der *Methyläther* zeigt caffeïnähnliche, bei 39° schmelzende Nadeln, ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich und schwer in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten; einmal schieden sich aus einer Ligroïnlösung in der Winterkälte schöne Prismen ab; diese waren wahrscheinlich asymmetrisch;

[1]) JB. f. 1886, 583.

$A (010):(001) = 86^{0} 14'$, $B (100):(001) = 57^{0} 20'$, $C (010):(100) = 108^{0} 49'$; die Auslöschung ist der Längsrichtung parallel und die Axenebene steht senkrecht zur Verticalaxe. Das *Dibromid der Tetrahydrosäure* [1]), durch Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid und Bromirung des Productes erhalten, ist in Wasser schwer, in Aether leicht löslich; beim Kochen mit wässerigem Kali wird daraus Dihydrosäure, bei der Behandlung mit Eisessig *Tetrahydrosäure* gebildet; mit Silberoxyd und Wasser in der Wärme behandelt, liefert das Dibromid *Tetrabrombrenzcatechin* [2]), $C_6H_2Br_4O_2$, aufser schwerer löslicheren Säuren. — Das *Hydrobromid der Tetrahydroterephtalsäure*, $C_8H_{11}BrO_4$, aus der Tetrahydrosäure beim Erhitzen mit gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° und zuletzt auf 125° erhalten, sowie mit Permanganat gereinigt, scheidet sich beim Ansäuern der alkalischen Lösung in würfelähnlichen Krystallkörnern ab, die in Aether viel leichter als in heifsem Wasser löslich sind; mit alkoholischem Kali liefert es die Tetrahydrosäure, mit Eisessig und Zinkstaub die Hexahydrosäure; mit Silberoxyd und Wasser werden daraus unter Anderem wahrscheinlich *Tetrahydrobenzoësäure* und eine Oxysäure gebildet. Der *Methyläther des Hydrobromids*, aus der Säure durch Behandlung mit Holzgeist und Salzsäure erhalten, ist in Aether und Ligroïn ziemlich schwer löslich; er krystallisirt sehr leicht und zwar monosymmetrisch, $a:b:c = 2,9050:1:1,3694$, vom Schmelzpunkt 94 bis 95°. Mit Eisessig und Zinkstaub behandelt, liefert er den Aether der fumaroïden Hexahydroterephtalsäure. — In der Mutterlauge von dem oben erwähnten Hydrobromid bleibt ein *geometrisch isomeres Hydrobromid*, welches durch theilweise Neutralisation mit Soda, Sättigung mit Kochsalz und Ausschütteln mit Aether, sowie Verdunsten des letzteren als eine syrupöse, später krystallinische Masse erhalten wird. Von solchen β-Monobromsäuren sind vier geometrisch isomere Formen möglich, von denen sich zwei von der fumaroïden und zwei von den maleïnoïden Hexahydrosäuren ableiten; die vorliegende Säure leitet sich von der maleïnoïden Hydrosäure ab, indem sie mit Eisessig und Zink-

---

[1]) JB. f. 1886, 583. — [2]) Vgl. Stenhouse, JB. f. 1874, 468.

staub fast nur cis-Hexahydrosäure liefert. — Die [*fumaroïde*] *Hexahydroterephtalsäure*, aus der Tetrahydrosäure durch Reduction mit Natriumamalgam oder besser mit Jodwasserstoffsäure [1]) dargestellt, oder im Grofsen aus dem Hydrobromid der Tetrahydroterephtalsäure durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub erhalten, ist in 75 Thln. siedendem und in 1162 Thln. kaltem (16,5°) Wasser löslich; in Alkohol und Aceton ist sie leicht, in Aether ziemlich schwer löslich; aus heifser, wässeriger Lösung krystallisirt sie in salmiakähnlich gruppirten Prismen; sie sublimirt beim Erhitzen ähnlich wie Fumarsäure und schmilzt erst gegen 300°; die *Alkalisalze* sind leicht löslich, ebenso das *Barytsalz*; das *Kalk*salz ist schwerer löslich; die *Kupfer-*, *Blei-* und *Silber*salze sind sehr schwer lösliche Niederschläge. Der *Hexahydroterephtalsäure-Dimethyläther*, $C_6H_{10}(CO_2CH_3)_2$, aus der Säure durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Eintragen des Productes in Holzgeist erhalten, krystallisirt aus heifsem Wasser, in dem er löslich ist (1:200), in gestreiften, bis 6 cm langen Prismen; aus Aether krystallisirt er in asymmetrischen Tafeln oder Prismen, welche von drei Flächenpaaren (den Pinakoïden) begrenzt sind; $\alpha = 81^0 24'$; $\beta = 126^0 25'$; $\gamma = 77^0 10'$. — *Cis-Hexahydroterephtalsäure* (maleïnoïde Säure), $C_8H_{12}O_4$, wird am leichtesten aus dem oben erwähnten, leicht löslichen Hydrobromid durch Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub erhalten und krystallisirt aus Chloroform in blumenkohlähnlichen Formen; sie ist in heifsem Wasser äufserst leicht, in kaltem schwerer löslich, doch viel leichter als die fumaroïde Form; aus der heifsen Lösung krystallisirt sie beim Erkalten in Blättchen. In Aether, Chloroform und Alkohol ist sie leicht löslich; die Salze sind leichter löslich und schwerer krystallisirbar als die der fumaroïden Form, auch der *Methyläther* konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Die cis-Hexahydrosäure repräsentirt die labilere Form, indem sie bei dreistündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in die gewöhnliche überführt werden kann [2]); sie schmilzt bei 161

---

[1]) JB. f. 1886, 583. — [2]) Vgl. Baeyer, Hexahydromellithsäure, JB. f. 1870, 704.

bis 162° und bildet kein inneres Anhydrid. — Von der Hexahydroterephtalsäure, welche sich gegenüber Brom wie eine gesättigte Säure der fetten Reihe verhält, werden Bromsubstitutionsproducte erhalten, indem die Säure mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandelt wird, und das so erhaltene Gemisch mit der berechneten Menge Brom auf 150° erhitzt wird; die Säurechloride werden dann mit Wasser behandelt, wobei Phosphoroxychlorid in Lösung geht, und die nicht gelösten Säurechloride darauf mit wenig Wasser im Wasserbade erhitzt, wobei man zuletzt zwei isomere Säuren erhält, von denen die eine selbst in heifsem Wasser so gut wie unlöslich ist, während die andere sich löst und beim Erkalten in feinen Nadeln krystallisirt. Die ungelöst gebliebene Masse liefert nach dem Auskochen mit Wasser, Lösen in Sodalösung und Fällen der Lösung mit einer Säure (1,4)-*Dibromhexahydroterephtalsäure* als körnig krystallinischen Niederschlag; die Säure ist in Wasser beinahe unlöslich, in Aether und Alkohol löslich und liefert mit Zinkstaub und Essigsäure beide Hexahydrosäuren, mit alkoholischem Kali die $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure (siehe unten). Der *Dimethyläther* der (1,4)-*Dibromhexahydrosäure* bildet ziemlich grofse, stark lichtbrechende, monosymmetrische Prismen; $a:b:c = 2{,}2742:1:0{,}89288$; $\beta = 87^0 54'$; vorherrschend sind $\infty P \infty$ und ∞P; aufserdem tritt $0P$, $-P$ und selten $-P\infty$ und $\infty P 6$ auf. Die Krystalle sind stark lichtbrechend und ganz schwach doppeltbrechend; die Aetherelasticität verändert sich stark in der Richtung der Verticalaxe. — Die heifse alkoholische Lösung der Säure liefert beim tropfenweisen Zusatz von alkoholischem Kali ein schön krystallisirendes Kalisalz einer in Wasser sehr leicht löslichen Säure, wahrscheinlich einer *Dioxysäure*, deren Kalksalz in Essigsäure schwer löslich ist und deren wässerige Lösung sich mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung gelb färbt. — (1,4)-*Dibrom-cis-hexahydroterephtalsäure* ist, wie oben erwähnt, in Wasser löslich und wird in feinen Nadeln erhalten; Gegenwart von Salzen vermindert ihre Löslichkeit bedeutend; sie ist sehr leicht in Alkohol, Aether und Aceton löslich, aus wässeriger Lösung läfst sie sich durch Kochsalz ausfällen. Mit alkoholischem Kali liefert sie die $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure,

mit alkoholischem Kali ein Gemenge der beiden Hexahydrosäuren. Ihr *Dimethyläther*, auf gewöhnliche Weise erhalten, bildet, aus Ligroïn umkrystallisirt, feine Nadeln, die bei 68° schmelzen und sich in Alkohol und Aether leicht, in Ligroïn etwas schwieriger lösen. Das *Anilid* der (1,4)-Dibrom-cis-hexahydroterephtalsäure wurde aus der Lösung des Chlorids in Ligroïn durch Zusatz einer ätherischen Anilinlösung ausgeschieden und von beigemischtem Anilinchlorhydrat durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisation aus heifsem Eisessig gereinigt; es bildet dann lange Prismen; spritzt man die heifse Eisessiglösung mit Wasser aus, so erhält man schöne, dem octaëdrischen Schwefel ähnliche Krystalle, wie jene vom Schmelzpunkt 200° (unter Zersetzung). Sämmtliche analog dargestellte *Anilide* der *Terephtalsäure*, der *Hydrosäuren*, des *Tetrahydrobromids* und der (1,4)-*Dibromhexahydrosäure* sind schwer lösliche, in kleinen Nadeln krystallisirende Substanzen, das Anilid der (1)-Monobrom-cis-hexahydrosäure steht in seinem Verhalten in der Mitte. (1)-*Monobromhexahydroterephtalsäure*, über deren Darstellung und Reinigung genaue und weitläufige Vorschriften gegeben werden, krystallisirt monosymmetrisch; $a:b:c = 0{,}34742:1:0{,}46944$; $\beta = 82^{\circ}50'$, $0P$, $+P\infty$, $+P$, $\infty P\infty$, und manchmal $-P$, $P\infty$ und $\frac{1}{2}P\infty$. Der Schmelzpunkt liegt bei 70 bis 71°. Sie liefert beim Kochen mit Natronlauge dieselbe Tetrahydrosäure wie die (2)-Monobromsäure. — (1)-*Monobrom-cis-hexahydroterephtalsäure*, aus der Hexahydrosäure (1 Mol.) durch Erhitzen mit Brom (2 Atome) im Rohr erhalten, scheidet sich aus der wässerigen Lösung sehr langsam ab. Sie bildet kurze, spiefsförmige Krystalle und schmilzt gegen 205°; sie kann nicht völlig gereinigt werden, da der Methyläther nicht krystallisirt; das *Anilid* ist in heifsem Eisessig ziemlich löslich, krystallisirt aber nur in haarfeinen Nadeln aus. Aus alkalischer Lösung scheidet die Säure sich nur im höchst concentrirten Zustande beim Zusatz einer Säure aus, während die fumaroïde Form leicht ausgeschieden wurde; aus wässeriger Lösung wird die maleïnoïde Säure durch Kochsalz in zugespitzten Blättchen gefällt, während die fumaroïde sich dabei in Prismen abscheidet. — Schliefslich zeigte Baeyer, dafs das Brom bei der Addition

von Bromwasserstoff zu Tetrahydrosäure an eine andere Stelle tritt als bei der Substitution, indem die durch Bromirung des Hydrobromids der Tetrahydrosäure entstandene *Dibromhexahydrosäure* ganz andere Eigenschaften besitzt, als irgend eines der durch Substitution aus der Hexahydrosäure gewonnenen Producte. Es entsteht nur ein *Dibromid der Tetrahydrosäure*, während der Theorie nach zwei verschiedene Stellungsisomere möglich sind. — In einer Nachschrift brachte Baeyer eine Erwiderung gegen Geuther's Kritik [1]) von Baeyer's Ansichten über die Natur der Acetessigäther, Succinylobernsteinsäure und Chinhydrodicarbonsäure; Er schliefst sich an Claisen's [2]) Anschauungen an, welcher Letztere die Synthese des Benzoylessigäthers bewerkstelligt hat. Ueber die Constitution des *Succinylobernsteinsäureäthers* setzt Er Seine jetzigen Anschauungen aus einander. Dieser Ester, das Dioxyderivat der Dihydroterephtalsäure, gehört zu der Classe von Verbindungen, in welchen ein Hydroxyl an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom befindlich ist; derartige Körper verhalten sich bald als Keto-, bald als Oxyverbindungen; ob der genannte Ester, sowie seine Ammonverbindung im freien Zustande die eine oder die andere Form besitzt, wird noch dahingestellt. Für den Uebergang des Succinylobernsteinsäureäthers in Dioxyterephtalsäureäther giebt Baeyer die Formeln $(CO_2C_2H_5)C{=}C(OH){-}CH_2{-}C(CO_2C_2H_5){=}C(OH){-}CH_2$, Succinylobernsteinsäureäther, $(Br, CO_2C_2H_5){=}C{-}CBr(OH){-}CH_2{-}C(CO_2C_2H_5){=}C(OH){-}CH_2$, Dibromid, $(CO_2C_2H_5)C{-}C(OH){-}CH{-}C(CO_2C_2H_5){-}C(OH){-}CH$, Dioxyterephtalsäureäther [3]).

Ad. Claus [4]) machte, indem Er die vorstehend erwähnten Ansichten Baeyer's kritisirte, Bemerkungen über die *Constitution des Benzols* und die *centrale Bindung* der aromatischen Kohlenstoffkerne. Was man sich als wesentliche, mafsgebende Grundlage

[1]) Dieser JB.: Acetessigsäure. — [2]) JB. f. 1887, 2050. — [3]) Vgl. Hantsch und Hermann, JB. f. 1887, 1833; Hermann, JB. f. 1886, 1394. — [4]) J. pr. Chem. [2] 37, 455.

der Baeyer'schen „centrischen Formel" vorzustellen hat, ist Ihm nicht klar; Er zeigt, dafs Baeyer's Ansicht, dafs die vierten freien Valenzen der Kohlenwasserstoffatome im Benzolring „sich gegenseitig paralysiren", ganz dasselbe als ein gegenseitiger Austausch ihrer Anziehung, d. h. ein Binden der Valenzen ist, und dafs sein Ausdruck „Passivität der ungebundenen Valenzen" damit in Widerspruch steht; die Ansicht v. Baeyer's ist mit Claus' Diagonalformel [1]) mit dem Begriff der centralen Bindung, trotz seiner gegentheiligen Versicherung, identisch, wie Baeyer's Anschauung von den mechanischen Beziehungen im Benzol auch beweist. Claus zeigt weiter, dafs die von Ihm aufgestellte Diagonalformel mit dem für sie abgeleiteten Begriff der centralen Bindungen in jeder Hinsicht Alles leistet, was man nach unseren gegenwärtigen chemischen Kenntnissen zur Erklärung der Eigenschaften des Benzols und seiner Derivate von einer Constitutionsformel verlangen kann, indem sie auch die Entstehung von solchen Additionsproducten, die sich durch Anlagerung von zwei einwerthigen Atomen oder Atomgruppen in Ortho-, Meta- oder Parastellung befinden, genügend erklärt. — Durch die in der Diagonalformel angegebene centrale Bindung stehen alle sechs Kohlenstoffatome des Benzolkernes in einer gemeinschaftlichen Verbindung mit einander, je ein Kohlenstoffatom des Kernes ist durch Aufwendung einer Valenz zugleich mit allen fünf anderen Kohlenstoffatomen in directe chemische Verbindung getreten, indem die sechs Valenzen in einem Punkt ihre gemeinschaftliche Ausgleichung finden. — Claus erläutert die ortho- und paraständigen Additionen mit Hülfe der Diagonalformel; werden zwei monovalente Atomgruppen in der Orthostellung addirt, so combiniren sich die gebliebenen vier centralen Bindungen zu zwei gewöhnlichen, d. h. nur zwischen je zwei Kohlenstoffatomen bestehenden Bindungen, indem entweder zwei doppelte periphere Bindungen oder eine doppelte und eine diagonale Bindung entstehen; findet die Addition in der Parastellung statt, so wird in dem Rest der centralen Bindung das Gleichgewicht nicht gestört; es bleiben

---

[1]) JB. f. 1875, 365; vgl. S. 817.

noch zwei diagonale Bindungen; durch diese Annahme wird auch die *Constitution des Chinons* völlig erklärt; dieser Körper ist kein wirklich aromatischer, obschon er den aromatischen Verbindungen sehr nahe steht, die Formel mit nur vierwerthiger centraler Bindung charakterisirt diese Stellung des Chinons in genügender Weise. Weiter urgirt Claus, dafs Seine Diagonalformel kein Gegensatz gegen Kekulé's Benzolformel, sondern eine Verallgemeinerung derselben sei, und schliefst die Abhandlung mit der Bemerkung, dafs Baeyer irrthümlich Ihm die Ansicht beigelegt habe, dafs die Diagonalformel keine räumliche Bedeutung habe; vielmehr ist Er der Ansicht, dafs man überhaupt nicht eine gegenseitige Beziehung mehrerer Atome sich denken kann, ohne denselben eine räumliche Beziehung zu vindiciren.

A. Ladenburg[1]) bemerkt, durch Baeyer's oben erwähnte Ansichten über die *Constitution des Benzols* veranlafst, dafs Er es für unrichtig hält, wenn Baeyer glaubt, sich an Kekulé anzulehnen, und citirt Aeufserungen von Kekulé, welche zeigen, dafs dieser Chemiker nicht von ähnlichen Anschauungen ausgegangen ist. Auch zeigt Ladenburg, dafs Baeyer's Vorstellung mit der sogenannten Diagonalformel für Benzol zusammenfällt (vgl. Claus, oben), und dafs diese Formel nicht mit der Thatsache von drei isomeren Substitutionsproducten des Benzols in Einklang steht; Baeyer's Ansicht über die weitere Entfernung des Parakohlenstoffs widerlegt nicht Ladenburg's Einwand gegen die Diagonalformel, denn es wird allgemein angenommen, dafs die Kräfte, mit welchen ein Kohlenstoffatom verschiedene, aber chemisch identische Atome anzieht, unter einander gleich sind; in der Diagonalformel ist demnach die von einem Kohlenstoffatom auf drei andere Kohlenstoffatome ausgeübte Kraft einander gleich und unter dem Einflufs dieser gleichen Kräfte stellt sich der Gleichgewichtszustand her, welcher durch die Benzolformel angedeutet wird. So lange wir an der Gleichwerthigkeit der vier Kohlenstoffvalenzen festhalten, vermag die Diagonalformel demnach nur zwei und nicht drei isomere

[1]) Ann. Chem. **246**, 382.

Disubstitutionsderivate zu erklären; Baeyer's Annahme erfordert daher wesentliche Aenderungen der Grundlagen der Valenztheorie. Ladenburg behauptet fortwährend, dafs nach der geltenden Valenztheorie nur zwei Benzolformeln existiren: Kekulé's Formel und die Prismenformel, obwohl diese nicht alle Thatsachen in gleich einfacher Weise zu erklären im Stande sind. In zwei Anmerkungen zu dieser Abhandlung macht Ladenburg und v. Baeyer darauf aufmerksam, dafs Lothar Meyer in „Die modernen Theorien der Chemie", 5. Aufl., S. 288, die Benzolformel in einer mit v. Baeyer's Formel übereinstimmenden Form angiebt; doch glaubt Baeyer, dafs L. Meyer diesem Schema keine räumliche Bedeutung beilegt.

Lothar Meyer[1]) machte, durch vorstehende Untersuchungen veranlafst, eine geschichtliche Bemerkung, indem Er durch Citate des erwähnten Werkes zeigt, dafs Seine dort erörterte Vorstellung von den ungesättigten Affinitäten nicht weit von derjenigen Baeyer's abweicht. L. Meyer vermuthet, dafs gleich Ihm wohl noch andere Chemiker durch Kekulé's Hypothese zu ähnlichen Betrachtungen angeregt sein möchten, ohne Anlafs zu finden, Ihre Ansichten zu veröffentlichen, und dafs es daher mifslich sei, diese als Eigenthum einzelner zu betrachten; schliefslich stellt Er die Frage, ob wir nicht Gefahr laufen, auf die räumlichen Vorstellungen jetzt *zu* grofsen Werth zu legen; der Benzolring und das unsymmetrische Kohlenstoffatom dürfen als sicher gestellte Erfahrungen behandelt werden (? *F.*), die Form aber, in welcher wir diese zum Ausdruck bringen, wird der Wirklichkeit kaum so ähnlich sein wie eine Kohlezeichnung auf rauher Wand einer sonnigen Landschaft.

J. E. Marsh[2]) besprach van't Hoff's *Hypothese*[3]) und die *Constitution des Benzols*; indem Er die Bedingungen, unter welchen geometrische Isomerie mit optischem Drehungsvermögen vereint ist, zu erörtern sucht, nennt Er jedes Kohlenstoffatom in der Formel einer Verbindung „asymmetrisch", dessen Vertauschung mit seinem Spiegelbilde die Formel einer anderen

---

[1]) Ann. Chem. 247, 251. — [2]) Phil. Mag. [5] 26, 403. — [3]) JB. f. 1875, 9.

Verbindung giebt; wird durch diese Vertauschung zugleich die gesammte Formel des Körpers in ihr Spiegelbild verkehrt, so ist optische Isomerie vorhanden; wenn dies nicht der Fall ist, dann sind die Verbindungen geometrisch isomer; sie sind daher nicht mit Nothwendigkeit optisch verschieden, und dies ist gar nicht der Fall, wenn die Formel der geometrisch isomeren Verbindungen in Bild und Spiegelbild identisch sind. — Was die Constitution des Benzols anbelangt, so vertrat Er Baeyer's oben angeführte Ansichten und zeigt, wie diese mit Hülfe des Kohlenstofftetraëders veranschaulicht werden können; doch bleibt es dabei unerklärlich, warum die nach der Theorie zu erwartenden geometrischen Isomere des Benzols nicht existiren. Marsh ist der Ansicht, dafs das Naphtalin und überhaupt solche Verbindungen, die mehrere sechsgliederige Kohlenstoffringe enthalten, eher zu den Fettkörpern als zu den Benzolderivaten gehören, ebenso wie nach v. Baeyer's Ansicht die Hydroterephtalsäuren oder das Chinon. Erst wenn einer der Kohlenstoffringe durch chemische Wirkungen, wie Oxydation und anderes, angegriffen wird, entstehen Benzolderivate; mit dieser Auffassung stimmen auch nach Marsh die Eigenschaften des Napthalins überein.

F. Herrmann [1]) besprach die *räumliche Configuration des Benzolmoleküls;* trotz den bisher gemachten Versuchen besitzen wir noch keine räumliche Configuration des Benzols, welche allen Anforderungen entspricht; um eine solche zu geben, mufs jede Voraussetzung über die Natur des Kohlenstoffatoms ausgeschlossen werden, und einfache geometrische Betrachtungen mafsgebend sein; auf Grundlage dieses Princips ist Er zu verschiedenen Orientirungsfiguren für einige typische Kohlenwasserstoffe gelangt, so z. B. ergiebt sich für das *Hexamethylen* das reguläre Hexaëder als Orientirungsfigur, wobei die Kohlenstoffatome in die Schwerpunkte der sechs Flächen, die Wasserstoffatome in die Mittelpunkte der 12 Kanten verlegt werden; die im Hexamethylen völlig gleichwerthigen 12 Wasserstoffatome lassen sich für die weiteren Folgerungen in zwei sechszählige Systeme trennen, indem

[1]) Ber. 1888, 1949.

je zwei auf einer Hexaëderfläche einander gegenüber liegende Wasserstoffatome stets verschiedenen Systemen zugezählt werden; je nachdem zwei von diesen Wasserstoffatomen in Parastellung, d. h. in möglichst grofser Entfernung von einander, durch Carboxyl ersetzt werden, entsteht die *fumaroïde* oder *maleïnoïde* Modification der *Hexahydroterephtalsäure* (vgl. v. Baeyer, oben, S. 819). Was v. Baeyer's geometrische Configuration der Säuremoleküle anlangt, so macht Herrmann geltend, dafs derjenige Theil von Baeyer's Erörterungen, welcher die Analogie zwischen den beiden isomeren Modificationen der Hexahydroterephtalsäure einerseits und der Fumar- und Maleïnsäure andererseits betrifft, schon früher von van't Hoff bestimmt und klar ausgesprochen worden ist[1]). — Wenn eines der drei sechszähligen Systeme im Hexamethylen in Wegfall kommt, so entsteht die Configuration des Benzolmoleküls; die näheren Entwickelungen der Ansichten Hermann's ist jedoch nur mit Beihülfe der in der Originalabhandlung gegebenen Figuren zu verdeutlichen, weshalb auf diese hingewiesen werden mufs.

H. Sachse[2]) hat gleichfalls Seine Ansichten *über die Configuration des Benzolmoleküls* entwickelt. Für die von Ihm aufgestellte Configuration liegen als Voraussetzungen die Hypothesen von van't Hoff und Wislicenus zu Grunde; jene Hypothesen führen aber, wie Lossen[3]) schon hervorgehoben hat, nothwendigerweise zu bestimmten Annahmen über die Gestalt der Atome[4]). Sachse geht dann von der Annahme aus, dafs ein Kohlenstoffatom als Tetraëder betrachtet werden kann, nach dessen Ecken die Affinitätskräfte gerichtet sind; die Ecken werden als Affinitätspunkte bezeichnet und wenn ein solches zwei Kohlenstoffatomen gemeinsam ist, findet Bindung statt. Die von Sachse angenommene Gestalt des Benzolmoleküls läfst sich am besten durch ein Modell wiedergeben; ein solches erhält man, wenn man von einem Octaëdermodell (aus Carton) zwei

---

[1]) van't Hoff, „la chimie dans l'espace, Cap. 4". — [2]) Ber. 1888, 2530. — [3]) JB. f. 1887, 4. — [4]) Vgl. Wislicenus, dieser JB., S. 87; Ber. 1888, 581.

parallel liegende Dreiecke entfernt und auf jedem der sechs übrigen Dreiecke ein reguläres Tetraëder so befestigt, dafs die ersteren die Grundflächen der aufsitzenden Tetraëder bilden; die sechs Tetraëder stellen die sechs Kohlenstoffatome vor; an den freien Ecken hat man sich die Wasserstoffatome haftend zu denken. Die Verbindungslinie der Mittelpunkte jener beiden freigebliebenen Grenzflächen des octaëdrischen Hohlraumes wird als „Axe" dieses ganzen Körpers bezeichnet. Mit Hülfe dieses Modells wird die Synthese des Benzols aus Acetylen verständlich gemacht; auch wird gezeigt, wie das Modell für *Naphtalin*, *Pyren* etc. erweitert werden kann; im Uebrigen ist auf die Originalabhandlung zu verweisen. Anstatt „einfache" und „doppelte" Bindung werden die Begriffe „*Ecken-*" und „*Kantenbindung*" eingeführt. Wenn ein Kohlenstoffatom durch benachbarte Kanten an andere gebunden ist, tritt „*abnorme Kantenbindung*" ein. Sachse äufsert übrigens, dafs die von v. Baeyer (siehe oben) vorgeführten Ansichten mit den allgemein geltenden, die Kräfte betreffenden Vorstellungen schwer vereinbar sein dürften.

Br. Lachowitz [1]) hat die *Constanten des Benzols* bestimmt; die früheren Angaben verschiedener Forscher stimmten unter sich nicht überein, wahrscheinlich weil die Verunreinigung des Benzols mit Luft nicht genügend berücksichtigt worden ist. Dafs Benzol bedeutende Luftmengen einschliefst, läfst sich einfach in einem Probirröhrchen beobachten, wenn Benzol von ca. 30° rasch unter 0° abgekühlt wird; die Erscheinung ist ganz dem Sieden des Benzols ähnlich. — Zu Seinen Versuchen hat Lachowitz thiophenfreies, reines Handelsbenzol angewandt, welches nach dem Gefrieren bei 0° gut ausgeprefst und mit metallischem Natrium getrocknet war, wobei es sich als rein und luftfrei erwies. Die *Siedetemperatur des Benzols* wurde zu 80,09° (corr.) bei 752 mm, und 80,39° bei 760 mm gefunden; die *Erstarrungstemperatur*, durch Ueberkaltung bestimmt, war (bei den Ueberkaltungstemperaturen + 4,00°, 3,20° und 0,40°) resp. 5,42°, 5,42° und 5,41°. — Mit Luft verunreinigtes Benzol konnte in einem Gefäfse, wo die Bewegung der Theilchen

[1]) Ber. 1888, 2206.

ausgeschlossen war, bis — 4,2° im flüssigen Zustande erhalten werden, während luftfreies Benzol unter diesen Bedingungen nicht unter + 3°, bisweilen nicht unter + 5° flüssig zu erhalten war. Die *Dichte des Benzols* wurde mit dem Sprengel-Ostwald'schen Pyknometer zu 0,87270 bei 24,27° (auf 4° und leeren Raum reducirt) gefunden. — Der *Ausdehnungscoëfficient* wurde in einem näher beschriebenen *Dilatometer* bestimmt und in einer Tabelle für die Temperaturen von 5 bis 80° angegeben. Für den mittleren Ausdehnungscoëfficienten α werden bei den Temperaturen t^0 folgende Werthe verzeichnet:

t^0	α	t^0	α
5 bis 6	0,0012185	40 bis 45	0,0012749
6 „ 10	11319	45 „ 50	13428
10 „ 15	11561	50 „ 55	13599
15 „ 20	11634	55 „ 60	12417
20 „ 25	12097	60 „ 65	13433
25 „ 30	12371	65 „ 70	13455
30 „ 35	12384	70 „ 75	13469
35 „ 40	12512	75 „ 80	13429

Aufserdem sind in der Tabelle die aus α berechneten *Volumina* mit den von Kopp für 5° angegebenen Volumen als Ausgangspunkt angeführt; ebenso die *Dichte*, welche aus der bei 24,27° gefundenen auf 4° und den leeren Raum reducirten berechnet wurde, sowohl als die *specifischen* und *molekularen Volumina*.

C. Friedel und J. M. Crafts[1]) theilten eine neue *allgemeine Methode der Synthese aromatischer Körper* mit; Sie gaben eine sehr ausführliche, zusammenfassende Darstellung der von Ihnen bewirkten Synthesen mittelst Aluminiumchlorid, über welche früher[2]) berichtet worden ist. Während die von Denselben früher angegebene Reaction von Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe auf Alkyl-, Säure- oder andere Chloride sich durch

[1]) Ann. chim. phys. [6] 14, 433. — [2]) JB. f. 1877, 320, 625; vgl. auch JB. f. 1885, 673 f.; f. 1887, 729.

die Gleichung $C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5CH_3 + HCl$ wiedergeben liefs, und das Aluminiumchlorid hier durch seine blofse Gegenwart wirksam war, läfst die jetzt besprochene Reaction sich durch die Gleichung $C_6H_6 + O + Al_2Cl_6 = C_6H_5O{-}Al_2Cl_5 + HCl$ ausdrücken. Die *Verbindung* $C_6H_5OAl_2Cl_5$ (s. u.) wird danach durch Wasser zersetzt, indem C_6H_5OH gebildet wird; einfacher läfst sich demnach das Resultat so ausdrücken: $C_6H_6 + O = C_6H_5OH$. In diese Reaction tritt das Aluminiumchlorid direct ein und mufs demnach in Mengen angewandt werden, die der Menge des darzustellenden Körpers entspricht. Die Reaction wird angewandt, um gewisse einfache Körper, Radicale oder Säureanhydride, mit Benzol oder seinen Homologen zu verbinden. Die Anwendungen der Reaction sind früher besprochen, z. B. für die Verbindung von Benzol mit Sauerstoff oder Schwefel zu *Phenol* oder *Phenylmercaptan*, *Phenylsulfid* und *Diphenylendisulfid* [1]); die Verbindung ferner von Benzol mit Kohlensäureanhydrid zu *Benzoësäure* oder mit schwefliger Säure zu *Benzolsulfinsäure* [2]), die Bildung von *o-Benzoylbenzoësäure* aus *Phtalsäureanhydrid* und Benzol [3]), ebenfalls von *p-Toluyl-o-benzoësäure* aus demselben Anhydrid und *Toluol*, sowie von *o-Duroylbenzoësäure* aus Phtalsäureanhydrid und *Durol* [4]) nebst vielen anderen Reactionen, die ebenfalls früher besprochen sind [5]). Die Eigenschaften mehrerer der gebildeten Verbindungen werden näher angegeben. In einem besonderen Abschnitte der Abhandlung besprechen Friedel und Crafts die Theorie der erwähnten Reaction. Das *Aluminiumphenyl*, $C_6H_5Al_2Cl_5$, welches Sie durch Einwirkung von *Quecksilberphenyl* auf Blattaluminium bei 125 bis 130° und Destillation der Benzollösung im Wasserstoffstrome als trockene, krystallisirte, bei 230° schmelzende, sehr hygroskopische Verbindung erhielten, reagirte mit solchen Verbindungen, die Chlor in der Seitenkette enthalten, z. B. mit Benzylchlorid,

---

[1]) JB. f. 1878, 384, 739; über Diphenylendisulfid, vgl. Stenhouse und Gräbe, JB. f. 1865, 532; f. 1875, 398. — [2]) Vgl. Schiller und Otto, JB. f. 1876, 625 f. — [3]) JB. f. 1878, 739. — [4]) JB. f. 1881, 844. — [5]) Vgl. weiter JB. f. 1879, 372; f. 1880, 455; f. 1882, 371, 425 f.; Burcker, JB. f. 1882, 951; Essner, JB. f. 1881, 357; Silva, JB. f. 1879, 379; Friedel und Crafts, JB. f. 1884, 528, 530; f. 1885, 673.

dagegen nicht mit solchen, die, wie Phenylchlorid, Chlor in der Hauptkette enthalten; auch liefert es mit Benzol und Sauerstoff *Phenol*, mit Benzol und Schwefel *Phenylmercaptan* u. s. w., ganz wie sie bei der oben beschriebenen Reaction erhalten wurden; wahrscheinlich werden daher bei dieser erst metallorganische Verbindungen gebildet. Die Ansicht Gustavsons[1]), dafs bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol eine molekulare Verbindung dieser Körper entstehe, läfst sich nicht aufrecht halten.

Julian Schramm[2]) hat *molekulare Umlagerungen bei Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe* mittelst Aluminiumchlorid untersucht. *Isobutylchlorid* (300 g) wurde allmählich, in bestimmten Zeiten, in Benzol (900 g), welches mit Aluminiumchlorid (300 g) versetzt war, unter Eisabkühlung eingetröpfelt; die Zeit der Einwirkung betrug circa 48 Stunden; bei derselben entstand aufser Chlorwasserstoff noch ein Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich das *Isobutylen*. Das Reactionsproduct wurde in ein mit Eisstücken gefülltes Gefäfs portionenweise eingegossen; die aufschwimmende Benzollösung sodann abgehoben, mit Natron gewaschen und unter wechselnder Behandlung mit verdünnter Natronlauge und Salzsäure mittelst eines Dampfstromes erwärmt, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt; das nach Abdestillation des Benzols gewonnene Product wurde über Natrium destillirt und dabei wurden 255 g *Butylbenzol* gewonnen (60 Proc. Ausbeute), welches nach sorgfältigem Fractioniren bei 167 bis 167,5° (736 mm) siedete und das spec. Gewicht 0,8718 hatte. Dasselbe Butylbenzol ist früher von Gossin[3]) erhalten; es ist aber nicht, wie Dieser angab, identisch mit dem nach Fittig's Methode dargestellten Butylbenzol (Isobutylbenzol); Schramm zeigte, dafs die letztgenannte Verbindung mit Brom in Gegenwart von Jod ein *Monobromisobutylbenzol*, welches bei 232 bis 233,5° siedet und bei —20° nicht erstarrt, lieferte, während das erstgenannte Butylbenzol ein bei 230 bis 231,5° siedendes *Brombutylbenzol* ergab, welches beim Abkühlen leicht erstarrte und erst bei 13 bis 14°

[1]) JB. f. 1880, 380. — [2]) Wien. Akad. Ber. (IIb.) **97**, 586; Monatsh. Chem. **9**, 613. — [3]) Bull. soc. chim. [2] **41**, 446 (1884); vgl. JB. f. 1876, 399 (β-Phenylisobutyl); f. 1877, 861 f.

schmolz. Das Isobutylbenzol ist im Sonnenlicht gegen Brom äufserst empfindlich, das isomere Butylbenzol dagegen bei dieser Reaction gegen das Licht vollständig unempfindlich; das durch Einwirkung von *Isobutylchlorid* auf *Benzol* in Gegenwart von *Aluminiumchlorid* dargestellte *Butylbenzol* ist nach dieser Untersuchung das *vierte*, bis jetzt unbekannte Butylbenzol: *tertiäres Butylbenzol* oder *Trimethylphenylmethan*, $C_6H_5(CH_3)_3C$. Es findet demnach eine molekulare Umlagerung in derselben Richtung statt, wie bei Gustavson's[1]) und Silva's[2]) Synthesen des *Isopropylbenzols*; der von Gossin (l. c.) erwähnte, bei 152 bis 155° siedende Kohlenwasserstoff liefs sich nicht erhalten; wahrscheinlich hat Gossin ein propylchloridhaltiges Isobutylchlorid zur Reaction angewandt und dann neben dem tertiären Butylbenzol das bei 152 bis 153° siedende Isopropylbenzol erhalten. Bei der Einwirkung von *tertiärem Butylchlorid* aus Trimethylcarbinol[3]) auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde nach der oben angeführten Arbeitsweise aus 50 g des Chlorids 44 g *tertiäres Butylbenzol* (60 Proc. Ausbeute) erhalten. Sowohl in diesem wie im vorhergehenden Falle übt die Wärme keinen Einflufs aus auf die Richtung der Reaction, wohl aber auf die Ausbeute an Kohlenwasserstoff, welche um so geringer ist, je höher die Temperatur gehalten wird. Bei der Einwirkung von *normalem Butylchlorid* auf Benzol und Aluminiumchlorid wurden aus 75 g Chlorid 54 g *secundäres Butylbenzol*, $C_6H_5-CH(CH_3, C_2H_5)$ (50 Proc. Ausbeute), erhalten, welches bei 173,5 bis 174,5° (735,5 mm) siedet und das spec. Gewicht 0,8669 (15°) besitzt; dasselbe Butylbenzol wurde durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von *α-Phenylbromäthyl* und *Aethyljodid* in *Benzol*, allerdings mit geringer Ausbeute gewonnen. Radziszewski[4]) hat früher denselben Kohlenwasserstoff aus Zinkäthyl und α-Phenylbromäthyl erhalten. Aus *Isoamylchlorid*, Benzol und Aluminiumchlorid wurde das von Friedel und Crafts[5]) dargestellte, später von Essner[6]) als mit dem Isoamylbenzol isomer erkannte *Amylbenzol* dargestellt; die Ausbeute ist hier geringer (20 Proc.); der Siedepunkt des gewonnenen Productes

[1]) JB. f. 1878, 384. — [2]) JB. f. 1885, 685. — [3]) Siehe das Original. — [4]) JB. f. 1876, 399. — [5]) JB. f. 1877, 320 f. — [6]) JB. f. 1881, 357.

ist 187,5 bis 188,5° (737 mm), das spec. Gewicht 0,8683 (15°); es liefert ein flüssiges *Dibromderivat*, welches bei — 18° noch nicht erstarrt, während das Isoamylbenzol ein festes, bei 128 bis 129° schmelzendes *αβ-Dibromisoamylbenzol* liefert. Die Formel des in Rede stehenden Amylbenzols ist entweder $C_6H_5-CH(CH_3)-CH=(CH_3)_2$ oder $C_6H_5-C(CH_3)_2(C_2H_5)$; es läfst sich von dem sorgfältig gereinigten Essner'schen Amylbenzol weder durch Siedepunkt noch durch specifisches Gewicht oder durch andere Kriterien scharf unterscheiden. Aus den angeführten Untersuchungen folgt, dafs bei der Einwirkung der *primären Monochlorderivate* der *Fettreihe* auf *Benzol* in Gegenwart von Aluminiumchlorid moleculare Umlagerungen stattfinden, indem die Phenylgruppe nicht die Stelle des Chloratoms annimmt, sondern sich mit einem secundären, resp. tertiären Kohlenstoffatom verbindet. Diese Vorgänge werden durch die von Kekulé und Schrötter[1]) bewirkte Umwandlung des normalen Propylbromids in das Isopropylbromid nicht ausreichend erklärt, weil eine derartige Umwandlung des Haloidderivates nicht immer den Umlagerungen vorangeht; Schramm zeigt vielmehr, dafs bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Isobutylchlorid, unter energischer Reaction, neben Chlorwasserstoff ein gasartiger Kohlenwasserstoff entsteht; nach beendigter Reaction wurde wieder Aluminiumchlorid hinzugefügt und dabei fing die Einwirkung wieder an; aufser unverändertem Isobutylchlorid wurden bei 200 bis 250° übergehende, direct bromaddirende Kohlenwasserstoffe erhalten; dieselben Reactionsproducte entstanden auch, wenn die Reaction unter Kühlung (0°) stattfand. Die erwähnten Umlagerungen werden dadurch erklärt, dafs das Aluminiumchlorid zunächst die Chlorderivate der Fettreihe in Chlorwasserstoff und ungesättigten Kohlenwasserstoff spaltet; mit diesem verbindet sich dann das Benzol in der Weise, dafs die Phenylgruppe sich an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom anlagert [$C_6H_5-H + CH_3-CH=CH_2 = C_6H_5-CH=(CH_3)_2$ u. s. w.] und demnach dieselbe Stelle einnimmt, wie die Halogene bei der Vereinigung von

---

1) JB. f. 1879, 385.

Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

P. Genvresse[1]) hat die Einwirkung von *Monochloracetonitril auf Benzol* in Gegenwart von Chloraluminium untersucht; 2 Mol. Chloracetonitril (75 g) wurde mit 6 Mol. Benzol (230 g) und 3 Mol. Aluminiumchlorid (300 g) 12 Stunden lang am Rückflufskühler erhitzt. Chlorwasserstoff wird dabei entwickelt; die abgekühlte Masse ist dann nach und nach in kaltes Wasser zu giefsen; das Reactionsproduct mit dem überschüssigen Benzol und unangegriffenen Nitril sammelt sich über dem Wasser und wird von diesem getrennt, getrocknet und destillirt. Nachdem Benzol und Acetonitril überdestillirt sind, geht zwischen 130° und 190° eine Flüssigkeit über, welche Krystalle von *o-Toluylsäure* in geringer Menge absetzt; zwischen 190 und 205° wird Benzoësäure erhalten; oberhalb dieser Temperatur destillirt nichts mehr; es hinterbleibt aber eine schwarze, beim Erhitzen sich zersetzende Substanz in geringer Menge. Der von der Benzoësäure getrennte, bei 190 bis 205° siedende Antheil gab beim Fractioniren um 202 bis 203° das *Nitril der o-Toluylsäure* ($1^1/_2$ g), welches beim Verseifen im Rohr bei 150° die Säure selbst lieferte. Bei der erwähnten Reaction wird nur wenig *Chloracetonitril* angegriffen, wahrscheinlich weil das Nitril und das Aluminiumchlorid sich verbinden (s. o.). Die Bildung von Benzoësäure und o-Toluylsäure ist schwierig zu erklären; das angewandte Benzol war rein und viermal krystallisirt worden; Genvresse hatte erwartet, Benzylcyanüre zu erhalten; da indessen das Nitril der Orthotoluylsäure erhalten wurde, hat eine Ueberführung von einem Wasserstoffatom aus C_6H_5 zu CH_2 bei der Gegenwart von Chloraluminium stattgefunden.

A. W. Palmer[2]) berichtete in einer vorläufigen Mittheilung über *Pentaamidotoluol*; um zu diesem zu gelangen, wurde *Dibromtrinitrotoluol*, $C_6(CH_3)(NO_2)_3Br_2$, durch Kochen des symmetrischen Dibromtoluols mit der 20fachen Gewichtsmenge Salpeter-Schwefelsäure zuerst dargestellt; diese Verbindung krystallisirt

[1]) Bull. soc. chim. [2] 49, 341. — [2]) Ber. 1888, 3501; diese, in „Amine" gehörende Abhandlung findet sich aus Versehen an dieser Stelle. (*F.*)

aus Alkohol in langen, schwach gelben, bei 229 bis 230° schmelzenden Prismen; aus der Nitroverbindung wurde durch achtstündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Wasserbade unter Druck, Absaugen des Reactionsproductes, Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol das *Trinitrodiamidotoluol*, $C_6(CH_3)(NO_2)_3(NH_2)_2$, in kleinen, gelben Prismen vom Schmelzpunkt 222°, erhalten. Diese Amidoverbindung wurde in der Kälte mit Zinn und Salzsäure reducirt und aus der Lösung durch Sättigung mit Chlorwasserstoff das Zinndoppelsalz des *Pentaamidotoluols* abgeschieden, dieses sodann in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und aus dem Filtrat vom Schwefelzinn das *salzsaure Pentamidotoluol*, $C_6(CH_3)(NH_2)_5 . 3HCl$, durch Einleiten von Chlorwasserstoff abgeschieden, mit Salzsäure und Aether gewaschen, über Kalk und Natron, sowie zuletzt bei 100° getrocknet. Das Salz bildet schneeweifse, leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösliche, mikroskopische Prismen, die an der Luft schnell dunkel werden; die Lösung färbt sich an der Luft blau, giebt mit Eisenchlorid einen schwarzen Niederschlag und, wenn sie concentrirt ist, mit $^1/_2$ Vol. concentrirter Schwefelsäure beim Erkalten das *Sulfat*, welches in Wasser leicht, in concentrirten Säuren wenig löslich ist. Mit Platinchlorid entsteht daraus allmählich ein *Platindoppelsalz*, $2[C_6(CH_3)(NH_2)_5 . 3HCl) . 3PtCl_4$, in schwarzen Krystallen; Pikrinsäure liefert damit einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Das feste Chlorhydrat wird durch Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid angegriffen.

H. Strassmann[1]) untersuchte einige Abkömmlinge des *o-Xylols*. *o-Xylylphtalimid*, $CH_3-C_6H_4-CH_2-N=C_8H_4O_2$, wurde aus dem nach Schramm's[2]) Methode dargestellten *o-Xylylbromid* und *Phtalimidkalium*, im Verhältnifs 3,6 : 4, durch halbstündiges Erhitzen im Oelbade allmählich auf 200°, Auskochen des Productes mit Wasser und Umkrystallisation des ungelösten Antheils aus siedendem Alkohol, als weifse, sechsseitige, bei 148 bis

---

[1]) Ber. 1888, 576; vgl. Paterno und Spica, JB. f. 1875, 709 (p-Tolylamin und Derivate); Pieper, JB. f. 1869, 690. — [2]) JB. f. 1885, 727.

149° schmelzende Krystalle gewonnen. Beim Kochen des Reactionsproductes mit Natron und Zusatz von Salzsäure liefs sich eine weiche, beim Kneten erhärtende Masse erhalten, die nach Krystallisation aus Alkohol *o-Xylylphtalaminsäure*, C_8H_9–CONH–C_6H_4–COOH, in feinen, verfilzten, bei 156° schmelzenden Nadeln liefert; das *Silber*salz der Säure wird durch Vermischung der Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat erhalten. *o-Xylylamin*, C_6H_4–CH_3–CH_2NH_2, wurde durch Erhitzen der Phtalimidverbindung mit der drei- bis vierfachen Menge roher Salzsäure im Rohr während zwei Stunden auf 200°, Versetzen mit Wasser, Abfiltriren von ausgeschiedener Phtalsäure, Abdampfen des Filtrates zur Trockne und Lösen des Rückstandes in wenig kaltem Wasser, sowie Filtriren und Eindampfen dieser Lösung als *Chlorhydrat* gewonnen, welches nach Krystallisation aus Alkohol durchsichtige Nadeln bildet und in concentrirter wässeriger Lösung, mit festem Aetzkali versetzt, das Amin als Oelschicht abscheidet. Diese liefert nach Ausschütteln mit Aether, Verdunstung des Aethers, Trocknen und Fractioniren das Amin als wasserhelle, bei 202° siedende Flüssigkeit, welche leicht Wasser und Kohlensäure anzieht. Das *Platin*salz, $(C_8H_{11}N_2)H_2PtCl_6$, bildet gelbe Nadeln, das *Sulfat* weifse, in Wasser lösliche Prismen, das *Pikrat* gelbe Nadeln, welche über 170° ohne zu schmelzen, zerfallen. *o-Xylylthioharnstoff*, CS–NH_2–NHC_8H_9, aus o-Xylylaminchlorhydrat- und Rhodankaliumlösungen durch Eindampfen zur Trockne, Erhitzen des Rückstandes auf 140° und Ausziehen mit wenig warmem Wasser als Oel hinterbleibend, wird aus Wasser in weifsen, feinen, in der Luft sich rothfärbenden Krystallen erhalten, vom Schmelzpunkt 167°. *o-Xylylharnstoff*, $CONH_2$–NHC_8H_9, entsteht in analoger Weise aus dem Sulfat und Kaliumcyanat; es bildet moosähnlich verästelte, bei 172 bis 173° schmelzende Krystalle. *o-Xylylacetamid*, $C_8H_9NHC_2H_3O$, aus dem Chlorhydrat (4 g) des Amins mit essigsaurem Natron (2 g) und Essigsäureanhydrid (10 ccm) beim Erhitzen am Rückflufskühler, Zusatz von wenig ammonhaltigem Wasser und Umkrystallisation des erhaltenen Oeles aus Alkohol dargestellt, bildet büschelförmig gruppirte Nadeln, die bei 69° schmelzen. *o-Xylylsenföl*, $CSNC_8H_8$,

entstand aus der ätherischen Lösung des Amins durch Destillation mit Quecksilberchlorid, nach Versetzen mit Schwefelkohlenstoff. Siedepunkt 256°. Die Verbindung ist ein nach Rettig riechendes Oel. *o-Xylylendiphtalimid*, $C_6H_4[CH_2=NCO-COC_6H_4]_2$, wurde aus Xylylenbromid (6 g) und Phtalimidkalium (12 g) beim allmählichen Erhitzen auf 200° erhalten; nach dem Auskochen mit Wasser wird die Masse aus Eisessig umkrystallisirt und bildet dann feine, weifse, bei 253° schmelzende Nadeln. *o-Xylylendiamin*, $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$, wurde aus dem vorhergehenden Körper durch Erhitzen mit der vierfachen Menge roher Salzsäure zwei Stunden hindurch im Rohr auf 200°, Zusatz von Wasser, Abfiltriren von ausgeschiedener Phtalsäure, abermaligem Filtriren und Eindampfen als *Chlorhydrat* erhalten, welches gelbgrüne Blättchen bildet und mit Kalilauge das freie Amin als stark ammoniakalisch riechende, alkalische Flüssigkeit liefert, welche Kohlensäure anzieht, mit *Eisenchlorid* einen Niederschlag von gelbrothen Nadeln, mit *Goldchlorid* prachtvolle, gelbe Blättchen, $C_{18}H_{14}N_2Au_2Cl_8$, und mit *Pikrinsäure* ein Pikrat in gelben Nadeln liefert. *o-Diacetylxylylendiamin*, $C_8H_8(NHC_2H_3O)_2$, aus dem Chlorhydrat des Amins mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid durch Erhitzen auf dem Wasserbade, Auskochen mit Wasser, Zusatz von Ammon und Ausschütteln mit Chloroform erhalten, bildet nach Verdampfen des letzteren und Krystallisation aus Aether eine bei 146° schmelzende Masse, welche in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid gelbe Krystalle liefert. *o-Dibenzoylxylylendiamin*, $C_6H_4=[CH_2NH(C_7H_5O)]_2$, aus dem Chlorhydrat und Benzoylchlorid durch Erhitzen am Rückflufskühler im Oelbade während 2 Stunden auf 200°, Uebertreiben der Benzoësäure mit Wasserdampf, Lösen des Rückstandes in Alkohol und Fällung der Lösung mit Wasser als weifse Krystallmasse erhalten, bildet nach Umkrystallisiren aus Alkohol hübsche, bei 168° schmelzende Nadeln. 1 Mol. Xylylenchlorid mit 1 Mol. Phtalimidkalium auf 200° erhitzt, lieferte nach Auskochen mit Wasser, Extraction des Rückstandes mit lauem Alkohol und Erkalten der alkoholischen Lösung, schöne, bei 140° schmelzende Säulen von *Chlorxylylenphtalimid*, $ClCH_2-C_6H_4-CH_2-N=C_8H_4O_2$, welches durch Salzsäure bei 200° in Phtalsäure und

Chlorxylylaminchlorhydrat, $C_6H_4(CH_2Cl)-CH_2-CH_2-NH_2.HCl$, zerfällt.

Oscar Jacobsen[1]) untersuchte im Anschlufs an frühere Untersuchungen[2]) das *Pentaäthylbenzol* und seine Zersetzung durch Schwefelsäure. *Pentaäthylbenzol*, $C_6H(C_2H_5)_5$, wurde dargestellt, indem das durch Aethyliren von Benzol mittelst Aethylbromid und Aluminiumchlorid, nach Fractioniren bei 275 bis 280° siedende, rohe Pentaäthylbenzol (160 g) in kalt gehaltenes Schwefelsäurechlorhydrin (500 g) eingetragen wurde; der entstandene Brei mufste in dünner Schicht der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt und dann vorsichtig mit Schnee gemischt werden, bis ein absaugbarer Krystallbrei (aus dem *Sulfochlorid* und *Sulfon* des *Pentaäthylbenzols*) entstand. Mit weingeistiger Natronlauge wurde das Chlorid in das *Natriumsalz der Sulfonsäure* überführt, welches nach Erkalten auskrystallisirte; die Mutterlauge lieferte nach Verdunsten und Ausziehen mit Wasser das rohe Sulfon. Durch Umkrystallisiren gereinigt, liefern diese Verbindungen mit Salzsäure bei 170° den reinen Kohlenwasserstoff; dieser ist ein dickflüssiges, beim Abkühlen bis —20° nicht erstarrendes Oel vom Siedepunkt 277° und dem spec. Gewicht 0,8985 bei 19°; er verhält sich gegenüber Salpetersäure ganz wie Pentamethylbenzol; eine einfache Nitrirung wurde nicht erzielt. Durch Bromirung in Essiglösung entstand daraus *Monobrompentaäthylbenzol*, $C_6Br(C_2H_5)_5$, welches aus Alkohol in langen, spiefsigen, bei 47,5° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Es zeigt den Siedepunkt 315° und wird durch Schwefelsäure nicht verändert. *Pentaäthylbenzolsulfon*, $(C_2H_5)_5\equiv C_6-SO_2-C_6\equiv(C_2H_5)_5$, bildet grofse, glasglänzende, sechsseitige Prismen, die leicht in Alkohol, weniger in Petroläther löslich sind und bei 76° schmelzen. Von den *pentaäthylbenzolsulfonsauren Salzen* wurde das *Natrium*salz mit 4 Mol. H_2O in dünnen, perlmutterglänzenden Nadeln aus Wasser krystallisirt; aus Alkohol (90 procentigem) wurde es wasserfrei in haarfeinen Nadeln erhalten, die sich binnen 24 Stunden unter der Flüssigkeit in sechsseitigen Tafeln des wasserfreien Salzes umwandeln; das

[1]) Ber. 1888, 2814. — [2]) JB. f. 1886, 597; f. 1887, 711.

*Kalium*salz krystallisirte mit 2 Mol. H_2O, das Ammoniumsalz mit 1 Mol. H_2O; beide sind in kaltem Wasser, wie das Natriumsalz, schwer löslich. Durch Fällen der heifsen Lösung des Natriumsalzes mit Baryumacetat entstand das *Baryum*salz, welches mit 9 Mol. H_2O in irisirenden, rhombischen Blättern krystallisirt. Beim Schütteln mit kalter, concentrirter Schwefelsäure liefern die Salze den Kohlenwasserstoff selbst. Im Gegensatz zum Verhalten von Pentamethylbenzol wirkt kalte, concentrirte Schwefelsäure nicht auf Pentaäthylbenzol; beim Erhitzen bis zur Schwärzung entstanden nach Zusatz von Wasser nur harzige Substanzen; mit kalter Pyroschwefelsäure wurde eine bei 175 bis 176° schmelzende, aus Alkohol krystallisirende schwefelhaltige Verbindung gewonnen. Durch Schütteln mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure, Zusatz von so viel stark rauchender Schwefelsäure, dafs die Lösung eben völlig klar braungelb wird, und Stehen bei Zimmertemperatur schied sich *Hexaäthylbenzol* flockig aus; nach vier- bis fünftägigem Stehen wurde abgesaugt; die abgesogene Flüssigkeit giebt mit Wasser eine harzige Masse und die Lösung enthält dann die *Sulfosäure* des *Tetraäthylbenzols*, deren Baryumsalz durch einmaliges Umkrystallisiren völlig rein erhalten wird. Das rohe *Hexaäthylbenzol* wird nach Waschen mit concentrirter Schwefelsäure, Wasser und kaltem Alkohol aus toluolhaltigem Alkohol schön krystallisirt und in grofsen, derben, sechsseitigen, gestreiften Prismen gewonnen, die sich leicht in Aether und Benzol lösen. Rauchende Schwefelsäure löst es zunächst ohne Zersetzung; nach ein- bis zweitägigem Stehen damit tritt dennoch eine solche ein. Das *benachbarte Tetraäthylbenzol*, $C_6H_2(C_2H_5)_{4[1,2,3,4]}$, wurde aus dem Natriumsalz der Sulfosäure mit Salzsäure bei 170° rein gewonnen; es siedet bei 254° und wird bei — 20° noch nicht fest. Sein *Dibromderivat*, $C_6Br_2(C_2H_5)_4$, krystallisirt freiwillig aus Alkohol in derben, glänzenden Prismen, die bei 77° schmelzen und selbst in siedendem Alkohol schwer löslich sind. *Tetraäthylbenzolsulfosaures Baryum*, $(C_{14}H_{21}SO_3)_2Ba.6H_2O$, ist in Wasser schwer löslich und bildet flache, gestreifte Prismen. Das *Natrium*salz krystallisirt mit 5 Mol. H_2O in leicht löslichen, rhombischen Blättern. Auch das *Amid*, $C_{14}H_{21}SO_2NH_2$, wurde dargestellt;

es krystallisirte gut und schmolz bei 107°. Das beschriebene Tetraäthylbenzol erwies sich als identisch mit dem von Galle[1]) dargestellten.

Derselbe[2]) berichtete über *Tetraäthylbenzole*. Während das benachbarte Tetramethylbenzol nicht durch die Friedel-Crafts'-sche Synthese[3]) gewonnen werden konnte, hat schon Galle[4]) Tetraäthylbenzol durch diese Synthese erhalten; Jacobsen zeigte, dafs auch in der Kälte als directe Producte der Synthese das *benachbarte*, aufserdem aber das *symmetrische Tetraäthylbenzol* erhalten wird; wahrscheinlich entstand zugleich die unsymmetrische Verbindung, ohne rein isolirt werden zu können. Jacobsen arbeitete bei einer den Siedepunkt des Aethylbromids nicht übersteigenden Temperatur. Das rohe Gemenge der Tetraäthylbenzole wurde durch Lösen in eiskaltem Schwefelsäurechlorhydrin, Einwirkung von feuchter Luft bei 0°, Zusatz von Eis und Digeriren der durch Aether abgetrennten Oelschicht, nach Abdestillation des Aethers mit Natron, in die Natriumsalze der Sulfonsäure überführt; von dieser werden die Sulfone durch Schütteln mit Petroläther getrennt. Aus der Lösung der Natriumsalze scheidet sich das schwer lösliche *Natrium*salz des *symmetrischen Tetraäthylbenzols* durch Krystallisation aus; es läfst sich durch Umkrystallisiren reinigen; die gelöst bleibenden Natriumsalze werden durch verdünntes Natron gefällt; durch Ueberführung ins *Baryum*salz und Krystallisiren wird aus diesem das *Baryum*salz des *benachbarten* Tetraäthylbenzols gewonnen; die Mutterlauge von diesem enthielt wahrscheinlich das Baryumsalz der *unsymmetrischen* Verbindung. Das *symmetrische Tetraäthylbenzol*, $C_6H_2(C_2H_5)_{4\,[1,2,4,5]}$, aus dem Natronsalz der Sulfonsäure mit Salzsäure bei 170° erhalten, siedet bei 250° und erstarrt in der Kälte zu einer harten, bei 13° schmelzenden, blätterigen Krystallmasse. Es wird von kalter oder warmer Schwefelsäure kaum gelöst (Trennung von den anderen Teträthylbenzolen) und giebt mit rauchender Schwefelsäure kein Hexaäthylbenzol. Durch Kochen mit ver-

[1]) JB. f. 1883, 555. — [2]) Ber. 1888, 2819. — [3]) JB. f. 1877, 320. — [4]) JB. f. 1883, 555.

dünnter Salpetersäure und weiterem Oxydiren der entstandenen Säuregemenge mit Permanganat entsteht ein wenig *Pyromellithsäure*. *Dibromtetraäthylbenzol*, $C_6Br_2(C_2H_5)_{[1,2,4,5]}$, krystallisirt aus Alkohol in langen, dünnen, bei 112° schmelzenden Prismen. *Tetraäthylbenzolsulfosaures Natron* krystallisirt mit 4 Mol. H_2O, ist in kalter, verdünnter Natronlauge fast unlöslich und ist dem Natronsalz der Pentaäthylbenzolsulfonsäure sehr ähnlich. Das *Baryumsalz* krystallisirt mit 9 Mol. H_2O und ist ein sehr schwer löslicher, schuppig krystallinischer Niederschlag. Das *Sulfamid*, $C_{14}H_{21}.SO_2.NH_2$, erscheint aus verdünntem Weingeist in rhombischen, bei 122° schmelzenden Blättern.

Derselbe[1]) hat das *Prehnitol* durch die Fittig'sche Synthese sowohl aus dem *benachbarten Brompseudocumol*, wie aus dem *benachbarten Dibrom-m-xylol* dargestellt. *Benachbartes Monobrompseudocumol*, $C_6H_2.(CH_3)_{3[1,3,4]}-Br$ [2]) (Fittig und Ernst), wurde durch Abkühlen des bei der Darstellung von dem gewöhnlichen festen Monobrompseudocumol erhaltenen flüssigen Nebenproductes auf —20 bis —25°, Absaugen von dem Ausgeschiedenen, Behandeln der abgesaugten Flüssigkeit mit Schwefelsäurechlorhydrin, Digeriren des Sulfochlorids mit Natronlauge und Erhitzen des entstandenen, gereinigten, sulfonsauren Natriumsalzes oder des daraus dargestellten Sulfamids auf 180° rein gewonnen. Die Verbindung siedet bei 237 bis 238° und erstarrt noch nicht bei —25°. Mit Schwefelsäure bei 100° bildet sie eine Sulfonsäure, mit rauchender Salpetersäure zwei Nitroderivate, welche schwer zu trennen sind; mit Salpeterschwefelsäure entsteht daraus *Dinitrobrompseudocumol*, $C_6(CH_3)_{3[1,3,4]}Br_{[2]}(NO_2)_{2[5,6]}$, aus heifs gesättigter, alkoholischer Lösung in kleinen, gelblichweissen Prismen krystallisirend, vom Schmelzpunkt 182°. Das *Natriumsalz* der *Brompseudocumolsulfosäure* und das *Baryumsalz* derselben Säure sowohl als das *Amid* wurden dargestellt. Die Sulfonsäure liefert, mit Ammon und Zinkstaub behandelt, die *symmetrische Pseudocumolsulfosäure*, welche mit der von Kelbe und Pathe[3]) dargestellten identisch ist. Aus dem reinen, be-

[1]) Ber. 1888, 2821. — [2]) JB. f. 1865, 556 (Bromcumol); f. 1868, 368. — [3]) JB. f. 1886, 1570 f.

nachbarten Brompseudocumol (25 g) wurde das *Prehnitol* durch Erhitzen mit Methyljodid (40 g), blanken Natriumschnitzeln (14 g), unter Bedeckung dieser mit absolutem Aether, am Rückflufskühler während zwei bis drei Tagen, Abdestilliren und Fractioniren erhalten; die Hauptmenge destillirte bei 200 bis 204° und war fast reines Prehnitol. 50 g Brompseudocumol lieferten 19 g Prehnitol. Das *feste symmetrische Monobrompseudocumol* geht durch Schütteln mit der fünffachen Menge schwach rauchender Schwefelsäure in Lösung; beim Stehen während zwei bis drei Wochen bei Zimmertemperatur und Eingiefsen in Wasser scheidet sich unverändertes Brompseudocumol aus, während aus der Lösung durch Neutralisation mit Soda und Verdampfen das sulfonsaure Natriumsalz des flüssigen *benachbarten Brompseudocumols* erhalten wird. *Benachbartes Dibrom-m-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,3]}Br_{2[2,4]}$, entsteht als flüssiges Nebenproduct bei der Darstellung des festen, symmetrischen Dibrommetaxylols; es wird zum Theil durch Abkühlen und Abpressen gereinigt, sowie durch Ueberführung in die Sulfonsäure u. s. w. völlig rein erhalten. Es ist eine ölige, bei 269° siedende Flüssigkeit, die in der Kälte strahlig krystallinisch erstarrt und wieder bei — 8° schmilzt. Mit Salpeter-Schwefelsäure entsteht daraus *Dibromdinitro-m-xylol*, $C_6(CH_3)_{2[1,2]}Br_{2[3,4]}(NO_2)_{2[5,6]}$, welches aus viel heifsem Alkohol in fast farblosen, mikroskopischen Krystallen krystallisirt, die bei 191° schmelzen und sich am Licht gelb färben; auch das *Natrium-*, *Kalium-* und *Baryumsalz* der *Sulfosäure* wurde dargestellt, ebenso wie das *Amid* derselben; das Natriumsalz lieferte durch Erhitzen mit Ammoniak das Salz der gewöhnlichen, *unsymmetrischen m-Xylolsulfosäure*. Das oben erwähnte *Monobromdinitro-m-xylol* gab bei anhaltender Behandlung mit Zinn und Salzsäure, nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff, *salzsaures o-Diamido-m-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,3]}(NH_2)_{2[5,6]} \cdot (HCl)_2$, welches, in Wasser leicht löslich, aus salzsaurer Lösung in kurzen, vierseitigen Prismen krystallisirt; die freie Base, *o-Diamido-m-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,3]}(NH_2)_{2[5,6]}$, wurde, nach Grevingk's Methode[1])

[1]) JB. f. 1884, 587.

dargestellt, als dickliches Oel, welches sofort zu einer schneeweifsen, strahlig krystallinischen Masse erstarrt und in Alkohol und Aether leicht löslich ist, erhalten; aus Petroläther krystallisirt sie in feinen Nadeln, aus Wasser in rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 78,5°; ihre Salze geben in concentrirter Lösung mit salpetriger Säure einen braunen Niederschlag. Da das flüssige *Dibrom-m-xylol* mit Methyljodid und blanken Natriumschnitzeln, unter Aether am Rückflufskühler erhitzt, *Prehnitol* lieferte, ist das erwähnte *Diamidoxylol* als das bisher nicht bekannte *o-Diamido-m-xylol* anzusehen. Das feste *symmetrische Dibrom-m-xylol* wird durch Erhitzen mit der dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure erst bei 230 bis 240° angegriffen und liefert dann, nach Lösen in viel Aether, Filtriren und Schütteln der Flüssigkeit mit Wasser, Trennung der ätherischen Schicht von der schwefelsauren, Abdestilliren des Aethers und Fractioniren bei 265 bis 275° als Hauptantheil das *benachbarte Dibrom-m-xylol*, welches sich leicht auf den Siedepunkt 267 bis 269° bringen läfst.

A. Töhl[1]) theilt über das von Jacobsen[2]) entdeckte *benachbarte Tetramethylbenzol (Prehnitol)* einige Untersuchungen mit. Dasselbe wurde aus fast reinem Pentamethylbenzol dargestellt und stimmte in seinen Eigenschaften mit den Angaben Jacobsen's überein. Mit *Pikrinsäure* entstand daraus eine aus heifsem Alkohol in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 92 bis 95° schmilzt. *Mononitroprehnitol*, $C_6H[(CH_3)_4, NO_2]$, wird dargestellt, indem man Prehnitol in möglichst dünner Schicht auf viel Salpetersäure drei bis vier Tage lang verweilen läfst und dann die zähflüssige Masse mit Wasserdämpfen destillirt; es krystallisirt in flachen, sternförmig gruppirten, in Aether, Alkohol, Petroläther und Eisessig leicht löslichen, bei 61° schmelzenden Nadeln. Siedepunkt 295° (unter theilweiser Zersetzung). Durch Reduction mit Eisen und Essigsäure entsteht daraus das in Alkohol, Aether und Petroläther leicht lösliche, in grofsen, farblosen Blät-

---

1) Ber. 1888, 904. — 2) JB. f. 1886, 599; siehe auch die vorige Mittheilung; ferner Claus und Föcking, JB. f. 1887, 1440; Kelbe und Pathe, JB. f. 1886, 1571.

tern krystallisirende *Prehnidin*, $C_6H(CH_3)_4NH_2$, welches bei 70° schmilzt und aus seinen Lösungen in Säuren mit Alkali flockig abgeschieden wird; *salzsaures Prehnidin*, $C_{10}H_{13}NH_2.HCl$, bildet lange, farblose Nadeln, welche leicht in Wasser, schwer in concentrirter Salzsäure löslich sind. Das *schwefelsaure Salz* ist ziemlich schwer löslich in Wasser und bildet grofse, blätterige Krystalle. Das *salpetersaure Salz* krystallisirt in leicht löslichen, grofsen, sechseckigen Tafeln. *Acetprehnid*, $C_{10}H_{13}-NHC_2H_3O$, durch Kochen von Prehnidin mit Eisessig oder Zusatz von Acetylchlorid zu einer Lösung von Prehnidin in wenig Eisessig erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 172° schmelzenden Nadeln. *Mononitroacetprehnid*, $C_{10}H_{12}NO_2$ $-NHC_2H_3O$, aus der vorhergehenden Verbindung durch Eintragen in concentrirte Salpetersäure oder aus Nitroprehnidin und Acetylchlorid erhalten, bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, verästelte Nadeln vom Schmelzpunkt 225°. *Mononitroprehnidin*, $C_{10}H_{12}NO_2-NH_2$, aus Dinitroprehnitol und alkoholischem Schwefelammonium dargestellt, zeigt schön roth gefärbte, glänzende Nadeln, welche bei 131° schmelzen; in Salzsäure gelöst, wird es durch Wasser wieder daraus gefällt. *Salzsaures Aethenylprehnitylenamidin*, $C_{10}H_{12}-NH-C(CH_3)=N.HCl.2H_2O$ (ring bond from $C_{10}H_{12}$ to N), aus Nitroacetprehnidin mit Zinn und Salzsäure erhalten, krystallisirt in feinen, leicht in Wasser löslichen Nadeln; Alkalien machen die Base flockig frei. *Prehnitylendiamin*, $C_{10}H_{12}(NH_2)_2$, aus heifsem Wasser in grofsen, glänzenden Blättern krystallisirend, scheidet sich aus heifsem Alkohol beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln ab; es ist in Aether und Petroläther schwer löslich und schmilzt bei 140°. Das *salzsaure* Salz, $C_{10}H_{12}(NH_2)_2.(HCl)_2.H_2O$, bildet in Wasser lösliche, grofse, glänzende Blätter; seine verdünnte, wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid oder chromsaurem Kali eine dunkelrothe Färbung, die Lösung des Diamins in verdünnter Schwefelsäure mit salpetrigsäurehaltendem Wasser eine bald verblassende rothe Färbung. *Prehnitenol*, $C_{10}H_{13}-OH$, aus prehnitolsulfonsaurem Natron durch Schmelzen mit Kali erhalten, ist leicht in Alkohol und Aether,

schwer in Petroläther löslich; aus letzterem krystallisirt es in seideglänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 86 bis 87° und dem Siedepunkt 266°. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung; es wird aus seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser gefällt. *Monobromprehnitenol*, $C_{10}H_{12}Br-OH$, zeigt zarte, lange, bei 151° schmelzende Nadeln. *Acetylprehnitenol*, $C_{10}H_{13}O . C_2H_3O$, aus Acetylchlorid und dem Phenol in wenig Eisessig erhalten, bildet, aus Petroläther krystallisirt, grofse, bei 56 bis 57° schmelzende Prismen. Durch *Oxydation von Prehnitol* mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat im Wasserbade entstand zuerst Jacobsens Prehnitylsäure [1]; nach 30tägiger Einwirkung wurde filtrirt, mit Essigsäure und Bleiacetat versetzt und vom Niederschlage abfiltrirt; dieser sodann in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Filtrat von dem Schwefelblei wurde *primäres prehnitsaures Kali* [2], $C_6H_2(CO_2H)_3(CO_2K) . H_2O$, in Drusen, sowie aus diesem Salze die Säure durch Umsetzung ins Barytsalz und Zersetzung mit Schwefelsäure erhalten.

A. Voswinkel [3]) gewann das *m-Diäthylbenzol* neben *p-Diäthylbenzol* [4]) durch Einwirkung von *Aethylbromid* und *Aluminiumchlorid* auf *Benzol*; nach Lösen des bei 180 bis 185° siedenden Kohlenwasserstoffgemenges in schwach rauchender Schwefelsäure, vorsichtigem Zusatz von Eis und Sättigung der abgeschiedenen Sulfonsäuren mit Baryumcarbonat, wurde das schwer lösliche *Baryumsalz* der *m-Diäthylbenzolsulfosäure* von dem sehr leicht löslichen Baryumsalz der Paraverbindung durch Krystallisation getrennt. — *m-Diäthylbenzol*, $C_6H_4(C_2H_5)_{2[1,3]}$, wurde aus dem Amid der Sulfonsäure durch Erhitzen mit Salzsäure als eine bei 181 bis 182° siedende, bei —20° nicht erstarrende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,8602 erhalten, die, mit verdünnter Salpetersäure gekocht, m-Aethylbenzoësäure und Isophtalsäure liefert. — Von ihren Verbindungen wurden dargestellt: das *Kalium-*, *Baryum-* und *Kupfersalz* der *Sulfosäure*, $C_6H_3(C_2H_5)_2SO_3H$; das erste mit 1 Mol.

---

[1]) JB. f. 1886, 600. — [2]) Ueber Prenithsäure vgl. Baeyer, JB. f. 1873, 632. — [3]) Ber. 1888, 2829. — [4]) JB. f. 1879, 374.

H_2O in quadratischen Tafeln, das zweite mit 3 Mol. H_2O in derben Prismen, das dritte mit 4 Mol. H_2O in atlasglänzenden, hellblauen Blättern; ferner das *Sulfamid*, $C_{10}H_{13}SO_2NH_2$, in langen, flachen, bei 101 bis 102° schmelzenden Nadeln; das *Monobrom-m-diäthylbenzol*, $C_6H_3(C_2H_5)_2Br$, als eine bei 238° siedende Flüssigkeit; die *Tetrabromverbindung*, $C_6(C_2H_5)_2Br_4$, in farblosen, bei 74° schmelzenden Prismen; das *Mononitro-m-diäthylbenzol*, $C_6H_3(C_2H_5)_2NO_2$, als gelbliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 280 bis 285°; die *Trinitroverbindung*, mit Hülfe von Salpeterschwefelsäure, als kurze, derbe, bei 62° schmelzende Prismen; das *Monoamido-m-diäthylbenzol* als farblose Flüssigkeit, deren salzsaures Salz in langen, leicht löslichen, wasserfreien Nadeln krystallisirt und dessen *Acetylderivat*, aus dem Amid und Eisessig gewonnen, in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt vom Schmelzpunkt 104°; das *m-Diäthylphenol*, $C_6H_3(C_2H_5)_2OH$, aus der Sulfosäure mit Kali erhalten, als eine bei 225° siedende, in der Kälte nicht erstarrende Flüssigkeit, die mit Eisenchlorid Phenolreaction giebt, welche durch Alkohol in Grün übergeht; *m-Aethylbenzoësäure*, $C_6H_4(C_2H_5)\text{–}CO_2H$, als lange, bei 47° schmelzende, in Wasser fast unlösliche Nadeln, deren *Calciumsalz* mit 4 Mol. H_2O in glänzenden, leicht löslichen Nadeln krystallisirt.

Derselbe [1]) hat das *o-Diäthylbenzol*, welches, wie aus dem Obigen ersichtlich, nicht mittelst der Friedel-Crafts'schen Synthese [2]) zu erhalten ist, aus Orthodichlorbenzol durch Fittig's Synthese dargestellt; Natrium wirkte auf das Gemisch von Orthodichlorbenzol und Aethylbromid sehr heftig ein, sodafs Abkühlen nothwendig war. Bei der Destillation wurde bis 190° nur wenig erhalten; auch beim Steigen der Temperatur bis auf 220° konnte nicht mehr viel übertrieben werden; es hinterblieb eine harzige Masse, die nichts Krystallinisches lieferte. Beim Fractioniren des Destillates wurde das Meiste zwischen 180 bis 185° erhalten; im Ganzen wurden aus 300 g Orthodichlorbenzol nur 25 g des rohen Kohlenwasserstoffs gewonnen. — *o-Diäthylbenzol*, $C_6H_4(C_2H_5)_{2[1,2]}$, aus dem Sulfamid durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten, bildet

[1]) Ber. 1888, 3499. — [2]) JB. f. 1877, 320.

eine farblose, lichtbrechende, bei 184 bis 184,5° siedende und bei — 20° dickflüssig werdende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 0,8662 bei 18,4°; es verbindet sich nicht mit Pikrinsäure und wird durch Permanganat zu o-Phtalsäure oxydirt. — Der rohe Kohlenwasserstoff liefert mit 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und $^1/_2$ Vol. rauchender Schwefelsäure nach Schütteln, Erhitzen auf 50° und Zusatz von Eis die *Sulfosäure*, deren *Baryumsalz*, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba . H_2O$, in kleinen, centrisch geordneten, in Wasser löslichen Prismen krystallisirt. Das *Kaliumsalz* ist sehr leicht löslich und nicht krystallisirt zu erhalten. — Das *o-Diäthylbenzolsulfamid*, $C_{10}H_{13}SO_2NH_2$, krystallisirt aus Weingeist in farblosen, rhombischen, bei 119° schmelzenden Tafeln. — Mit Salpeterschwefelsäure lieferte der Kohlenwasserstoff ein flüssiges, explosives Nitroproduct, wahrscheinlich ein *Trinitro-o-diäthylbenzol*. — *Tetrabrom-o-diäthylbenzol*, $C_6(C_2H_5)_2Br_4$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, derben, bei 64,5° schmelzenden Prismen.

P. Adam[1]) machte synthetische Untersuchungen über einige *Diphenylderivate*, welche die Fortsetzung früherer Untersuchungen[2]) sind. — *Monomethyldiphenyl*, $C_6H_5-C_6H_4-CH_3$, läfst sich aus dem Einwirkungsproduct von Methylchlorid auf Diphenyl in Gegenwart von Chloraluminium durch oft wiederholtes Fractioniren, und zwar der zwischen 270 und 340° siedenden Flüssigkeiten, als eine bei 272 bis 277° siedende, farblose, bewegliche, lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, welche das spec. Gewicht 1,031 bei 0° besitzt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, besonders in Methylalkohol und Acetonen löslich ist. Die Verbindung wird von den Oxydationsmitteln schwer angegriffen; Permanganat wirkt nicht ein; Salpetersäure wirkt nitrirend; Chromsäure in saurer Lösung liefert die bei 160 bis 161° schmelzende *m-Diphenylcarbonsäure*, $C_6H_5-C_6H_4-COOH$; der Kohlenwasserstoff ist demnach *m-Kresylphenyl*, welches mit Carnelley's *p-Kresylphenyl*[3]) isomer ist. — Das Metakresylphenyl bildet mit Brom bei 150°

---

1) Bull. soc. chim. [2] **49**, 337; ausführlich auch über frühere Untersuchungen, Ann. chim. phys. [6] **15**, 224. — 2) JB. f. 1886, 620; f. 1887, 732. — 3) JB. f. 1876, 419 (p-Tolylphenyl).

ein Bromderivat, welches durch Kochen mit alkoholischem Kali, Abdampfen des Alkohols und Destillation mit Wasserdampf den *Aether*, $C_6H_5-C_6H_4-CH_2OC_2H_5$, als farblose, bald gelb werdende, in Aether lösliche Flüssigkeit giebt. Die entsprechende Methylverbindung wird in analoger Weise dargestellt; sie liefert, mit trockenem Jodwasserstoff behandelt, *Phenylbenzylalkohol*, $C_6H_5-C_6H_4-CH_2OH$, welcher durch Lösen in Petroläther gereinigt wird; dieser Alkohol ist syrupartig, geruchlos, schwerer als Wasser, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, sowie Aether löslich und destillirt nicht mit Wasserdampf. — *Monobrommethyldiphenyl* wird, mit einer kochenden Lösung von Kupfernitrat erhitzt, in *m-Diphenylcarbonsäure* umgewandelt. — *Dimethyldiphenyl*, entweder $CH_3-C_6H_4-C_6H_4-CH_3$ oder $C_6H_5-C_6H_3(CH_3)_2$, wird aus denselben Producten wie die Monomethylverbindung erhalten; es bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, mit $D_0 = 1{,}025$ und dem Siedepunkt 284 bis 290°; sie wird bei —21° noch nicht fest. Diese Verbindung liefert bei der Oxydation mit Chromsäure eine unschmelzbare, nicht sublimirbare, bisher unbekannte Säure. In den höher siedenden Fractionen des erwähnten Rohproductes finden sich *p-Diphenylbenzol*, $C_6H_5-C_6H_4-C_6H_5$, vom Schmelzpunkt 205° und Siedepunkt 400 bis 410°, sowie sein Isomeres, das *Isodiphenylbenzol* vom Schmelzpunkt 85° und Siedepunkt 365 bis 370°. Das von Adam[1]) früher beschriebene *Monoäthyldiphenyl*, $C_6H_5-C_6H_4-C_2H_5$, hat die Dichte 1,043 und ist ein *Meta*derivat; bei behutsamer Oxydation liefert es *Acetyldiphenyl*, $C_6H_5-C_6H_4-COCH_3$ [2]). — *Diäthyldiphenyl* ist eine bei 304 bis 310° siedende, farblose Flüssigkeit mit $D_0 = 0{,}999$; sie wird bei 21° nicht fest; bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht daraus die oben erwähnte unschmelzbare Säure. — *Acetyldiphenyl*, in alkoholischer Lösung mit Natriumalgam behandelt, liefert *Diphenylmethylcarbinol*, $C_6H_5-C_6H_4-CHOH-CH_3$, welches bei 85 bis 86° schmilzt, sehr leicht löslich in Alkohol und nicht destillirbar ist. — Das aus Carbonylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehende *Diphenylphenylencarbonyl*, $C_6H_5-C_6H_4-CO-C_6H_4-C_6H_5$,

---

[1]) JB. f. 1887, 732. — [2]) Daselbst.

liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Benzol und *p-Diphenylcarbonsäure*. Sämmtliche monosubstituirte Diphenylderivate sind *Meta*verbindungen, doch bewirkt Carbonylchlorid nach dem zuletzt Angeführten die Bildung eines Paraderivates.

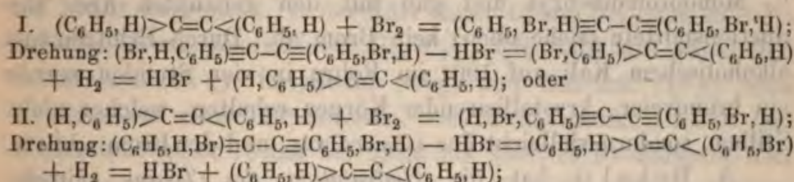
E. Stolle[1]) hat das von G. Schultz[2]) aus o-Tolidin erhaltene *m-Ditolyl*, $(C_6H_4-CH_3)_2$, untersucht. Durch Einwirkung von salpetriger Säure und Alkohol auf *o-Tolidin* wurde, wie auch Schultz fand, nur bis 25 Proc. der theoretischen Menge *Ditolyl* erhalten; die Ausbeute ist reichlich, wenn man den Kohlenwasserstoff aus *o-Dikresol* durch Glühen mit Zinkstaub darstellt; auch gelang es, *Dichlorditolyl* (siehe unten) durch in Eisessig gelöste Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 220 bis 240° zu reduciren. Am zweckmäfsigsten ist jedoch die directe Gewinnung aus o-Tolidin mit salpetriger Säure und Alkohol. — Das Ditolyl wurde als gelbliches, bei 289° siedendes Oel erhalten, dessen spec. Gewicht bei 16,4° = 0,9993 war. Durch Einführung von Chlor in die Seitenketten und Oxydation des Productes mit verdünnter Salpetersäure entstand *Diphenyldi-m-carbonsäure*, $COOH-C_6H_4-C_6H_4-COOH$. — *Dichlorditolyl*, $(C_6H_3ClCH_3)_2$, wurde aus o-Tolidin nach Sandmeyer's Methode[3]) dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in weifsen, glänzenden, bei 51° schmelzenden Blättchen; die dabei als Nebenproduct entstehende *Kupferverbindung*[4]) ist ein braunes oder dunkelgelbes Pulver von der Zusammensetzung $[C_6H_3CH_3N=NCl]_2 . CuCl$. Durch Oxydation mittelst Kaliumchromat und Schwefelsäure entsteht daraus eine *Chlortoluylsäure*, welche die Eigenschaften der von Vollrath[5]) beschriebenen Säure besitzt und bei 205° schmilzt. Durch Erhitzen mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid im Rohre einige Stunden auf 200° entstand die *Verbindung* $C_{14}H_{10}Cl_4$ als ölige, in einer Kältemischung erstarrende Flüssigkeit; diese Verbindung lieferte durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure *Dichlordiphenyldi-m-carbonsäure*, $[C_6H_3Cl-COOH]_2$, welche leicht in heifsem, schwer in

---

[1]) Ber. 1888, 1096. — [2]) JB. f. 1884, 849. — [3]) JB. f. 1884, 467. — [4]) Die aus *β-Naphtylamin* nach Sandmeyer's Methode erhaltene *Kupferverbindung* hat nach Mathis die Formel $2(C_{10}H_7N_2Cl) . CuCl$. — [5]) JB. f. 1866, 605.

kaltem Wasser löslich ist und bei 267 bis 268° schmilzt. — *Dibromditolyl*, $(C_6H_3BrCH_3)_2$, nach der Sandmeyer'schen Methode dargestellt, bildet gelbe, bei 58 bis 59° schmelzende Nadeln. — *Dijodditolyl*, $[C_6H_3JCH_3]_2$, krystallisirt in gelben, bei 99 bis 100° schmelzenden Nadeln.

L. Aronstein und A. F. Hollemann [1]) beschrieben Versuche über das *Stilben*, dessen Constitution sich, wie es scheint, nicht durch Wislicenus' [2]) Theorie erklären läfst; nach dieser müssen zwei geometrisch isomere Stilbene existenzfähig sein und auf folgende Weise würde es möglich, von einem Isomeren bis zum anderen zu gelangen:



I. $(C_6H_5, H)>C=C<(C_6H_5, H) + Br_2 = (C_6H_5, Br, H)\equiv C-C\equiv(C_6H_5, Br, H)$;
Drehung: $(Br, H, C_6H_5)\equiv C-C\equiv(C_6H_5, Br, H) - HBr = (Br, C_6H_5)>C=C<(C_6H_5, H)$
$+ H_2 = HBr + (H, C_6H_5)>C=C<(C_6H_5, H)$; oder

II. $(H, C_6H_5)>C=C<(C_6H_5, H) + Br_2 = (H, Br, C_6H_5)\equiv C-C\equiv(C_6H_5, Br, H)$;
Drehung: $(C_6H_5, H, Br)\equiv C-C\equiv(C_6H_5, Br, H) - HBr = (C_6H_5, H)>C=C<(C_6H_5, Br)$
$+ H_2 = HBr + (C_6H_5, H)>C=C<(C_6H_5, H)$;

je nachdem das bekannte Stilben die erste Formel in Gleichung I. oder in Gleichung II. besitzt. — Aus dem bei 0° dargestellten Stilbendibromid wurde durch Kochen mit der berechneten Menge halb normaler Kalilösung Monobromstilben in beinahe theoretischer Menge erhalten; aus diesem sodann mit Natriumamalgam (vergl. Limpricht und Schwanert [3]) sowohl, als durch Zinkstaub und Eisessig, sowie durch Zinkstaub und Alkohol nur das gewöhnliche Stilben erhalten. Dieses Resultat ist nach Wislicenus, wenn das Stilben die Constitution II. besitzt, durch Anlagerung von Wasserstoff, Drehung und Bromwasserstoffabspaltung zu erklären, und dafür spricht auch das von Anschütz [4]) gefundene Entstehen des Stilbens bei der Destillation des Fumarsäure-Phenyläthers, sowie dessen durch Limpricht und Schwanert (l. c.) beobachtete Bildung aus Toluylenhydrat, $C_6H_5-CH_2-CHOH-C_6H_5$. Um das Stilben I. zu erhalten, wurde Tolan direct zu Stilben (vgl. Barbier [5]) durch Natrium und Methylalkohol oder durch

---

[1]) Ber. 1888, 2831. — [2]) JB. f. 1886, 35. — [3]) JB. f. 1870, 577. — [4]) JB. f. 1885, 669. — [5]) JB. f. 1874, 421.

Zink und Eisessig reducirt; dabei liefs sich aufser unverändertem Tolan nur gewöhnliches Stilben erhalten. Nach dem gewonnenen Resultat mufs dem Stilben die plansymmetrische Configuration I. zugeschrieben werden, wobei jedoch das Resultat der Reductionsversuche mit Monobromstilben völlig unverständlich wird; statt der stabileren Configuration II. entsteht immer die labilere I. Wislicenus' Erklärungsweise vom Uebergange der Brommaleïnsäure in Fumarsäure scheint nach Ihren Versuchen hier nicht Anwendung finden zu können; es war nicht möglich, reines Monobromdibenzyl durch directe Verbindung von Stilben und Bromwasserstoff zu erhalten; das Reactionsproduct enthielt circa $^1/_3$ Monobromdibenzyl und gab mit den genannten drei Reductionsmitteln (siehe oben) kein Brom ab. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 190° im Rohre in vier Stunden wurde ein bromfreier, krystallisirender Körper erhalten, welcher nicht Stilben, sondern vielleicht das *isomere* war, und der Brom addirte.

A. Behal[1]) hat die *Hydratation des Tolans* mittelst Schwefelsäure ausgeführt. — Das Tolan wurde in Portionen von je 2 g in 5 bis 10 g gewöhnliche Schwefelsäure eingetragen; die Mischung färbt sich dabei unter Wärmeentwickelung grün; ist die Lösung keine vollständige, so erhitzt man unter Umschütteln auf dem Wasserbade bis auf den Schmelzpunkt des Tolans, sodann wird die Lösung in Wasser gegossen, wonach man mit Wasserdampf destillirt. Das Tolan geht dabei langsam in eine weifse Substanz über, welche auf einem Filter gesammelt und aus Alkohol umkrystallisirt wird; aus 2 g Tolan werden circa $^1/_2$ g dieser Substanz erhalten, welche sich als *Desoxybenzoïn* erwies. Die Hydratation mittelst Schwefelsäure ist demnach auch in der aromatischen Reihe anwendbar.

F. Krafft und J. Göttig[2]) haben in Fortsetzung früherer Untersuchungen[3]) über *hochmolekulare Benzolderivate* das *Hexadecylbenzol* und einige ähnliche Kohlenwasserstoffe noch etwas näher untersucht. *Hexadecylbenzol*, $C_{16}H_{33}-C_6H_5$, ist in kaltem Alkohol schwer löslich, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 49, 337. — [2]) Ber. 1888, 3180. — [3]) JB. f. 1886, 608.

und Ligroïn leicht löslich; das spec. Gewicht (auf Wasser von 4° bezogen) ist $d_{27} = 08567$; $d_{99,2} = 0{,}8079$. — *Hexadecylphenol* (*Cetylphenol*)[1]) geht beim Erhitzen mit Jodäthyl und alkoholischem Kali auf 120° in *Hexadecylphenetol*, $C_{16}H_{33}-C_6H_4-OC_2H_5$, über, welches aus Weingeist in seideglänzenden Blättchen krystallisirt und bei 43 bis 44° schmilzt; durch Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2), während 12 bis 15 Stunden im Oelbade bei 120°, wurde, nach Destillation des Productes im luftverdünnten Raume, *p-Aethoxybenzoësäure*, $p-C_2H_5-O-C_6H_4-CO_2H$, erhalten. — Aus Amidohexadecylbenzol wurde vermittelst Acetylchlorid *Acethexadecylanilid*, $C_{16}H_{33}-C_6H_4-NH-C_2H_3O$, vom Schmelzpunkt 104 bis 104,5° dargestellt; es destillirt unter 15 mm bei circa 295°. — *o-Methylhexadecylbenzol*, $o-C_{16}H_{33}-C_6H_4-CH_3$, läſst sich aus Orthobromtoluol (34 g), Cetyljodid (48 g) und Natrium (10 g) beim Erhitzen auf circa 140° bereiten, vom Schmelzpunkt 8 bis 9° und Siedepunkt unter 15 mm bei 238,5 bis 239°; es ist übrigens dem Hexadecylbenzol sehr ähnlich. Das spec. Gewicht ist $d_{9,2} = 0{,}8676$; $d_{99} = 0{,}8072$. — *m-Methylhexadecylbenzol* läſst sich auf analoge Weise aus Metabromtoluol erhalten, vom Schmelzpunkt 11 bis 12°, dem Siedepunkt, unter 15 mm, 236,5 bis 237° und dem spec. Gewicht $d_{11} = 0{,}8617$; $d_{99,3} = 0{,}8029$; in seinen Eigenschaften ist es dem Isomeren völlig ähnlich. — *p-Methylhexadecylbenzol* bildet sich auf analoge Weise aus Parabromtoluol weit leichter und mit besserer Ausbeute als seine Isomeren; im geschmolzenen Zustande erstarrt es in groſsen, concentrisch krystallinischen, wawellitähnlichen Gebilden, die bei 27,5° schmelzen und bei nicht zu tiefer Temperatur wieder erstarren, jedoch dann nicht mehr denselben Schmelzpunkt besitzen; *Hexa-* und *Octadecylbenzol* zeigen das gleiche Verhalten; die Benzolhomologen scheinen demnach in zwei physikalisch verschiedenen Modificationen aufzutreten. p-Methylhexadecylbenzol siedet bei 239,5 bis 240° (15 mm) und besitzt das spec. Gewicht $d_{27,5} = 0{,}8499$; $d_{99} = 0{,}8027$; in rauchender Schwefelsäure gelöst, liefert es nach Eingieſsen in Eiswasser, Aufnehmen der Sulfosäure in Aether und Zusatz von

[1]) JB. f. 1886, 608.

Kochsalzlösung das *p-methylhexadecylbenzolsulfosaure Natron*, $C_{16}H_{33}-C_6H_3(CH_3)-SO_3Na$, in perlmutterglänzenden Blättchen, welches, durch Schmelzen mit Kalihydrat unter Zusatz von Wasser, bei 250° in *p-Methylhexadecylphenol*, $C_{16}H_{33}-C_6H_3(CH_3)-OH$, übergeht, das durch Destillation im Vacuum und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt, gegen 62° schmilzt und bei 267 bis 268° (15 mm) siedet; mit Jodäthyl und alkoholischem Kali liefert diese das zugehörige *Phenetol*, welches bei 26,5 bis 27° schmilzt. — Das geschmolzene p-Methylhexadecylbenzol wird durch Eintropfen in rauchende Salpetersäure leicht nitrirt; das bei circa 40° schmelzende Mononitroproduct liefert, mit Zinnchlorür reducirt, *Monoamido-p-methylhexadecylbenzol*, $C_{16}H_{33}-C_6H_3(CH_3)-NH_2$, welches bei circa 54° schmilzt, bei 264 bis 265° (15 mm) destillirt und eine langstrahlig krystallinische Masse bildet. — Durch Oxydation von p-Methylhexadecylbenzol mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,12) bei 120 bis 130° entstand *p-Toluylsäure*, indem die gröfsere Seitenkette abgespaltet wurde. — *Dimethylhexadecylbenzol*, 1, 3, 4–$C_6H_3(CH_3)_2-C_{16}H_{33}$, entsteht durch Erwärmen von Monobrom-m-xylol und Cetyljodid mit metallischem Natrium, wobei, wie in früheren Fällen, zunächst schwarzblaue Anlagerungsproducte und erst bei höherer Temperatur der Kohlenwasserstoff sich bildet, letzterer als farb- und geruchlose, grofskrystallinische Masse vom Schmelzpunkt 33,5° und Siedepunkt 249,5 bis 250° (15 mm); geschmolzen bildet der Kohlenwasserstoff eine bläulich fluorescirende Flüssigkeit. — *Trimethylhexadecylbenzol*, $C_6H_2[(CH_3)_{3\,[1,3,5]}, C_{16}H_{33\,[6]}]$, aus Monobrommesitylen, Cetyljodid und Natrium unter den gewöhnlichen Erscheinungen gebildet, destillirt bei 258 bis 258,5° (15 mm); die stabilere Modification scheint bei ca. 40° zu schmelzen, übrigens ist der Kohlenwasserstoff seinen vorgenannten Homologen völlig ähnlich. Schliefslich besprechen Dieselben die bei den erwähnten Darstellungsweisen angewandte *Natriumreaction*, welche um so glatter verläuft, je gröfser das angewandte Alkyljodid ist und namentlich in der Parareihe mit guter Ausbeute sich anwenden läfst, während sie bei Ortho- und Metaverbindungen, namentlich im Anfang der Reihe, oft viel zu wünschen übrig läfst, ja oft negatives Resultat liefert. In der Paraffinreihe ist die Ein-

wirkung von Natrium auf normal-primäre Alkyljodide als beste synthetische Methode für die Reindarstellung der höheren Normal-*paraffine* zu empfehlen; auf *secundäre Alkyljodide* wirkt Natrium ungleich schwieriger ein; die Bindungsweise der Halogenatome übt auf den Verlauf der Natriumreaction überhaupt einen wesentlichen Einflufs aus. — Die erwähnten blauen Zwischenproducte sind bereits von früheren Forschern beobachtet [1]. Man mufs in diesen Substanzen metallhaltige Producte sehen, welche z. B. nach der Gleichung $C_{10}H_{21}J + Na_2 = C_{10}H_{21}-Na_2-J$ gebildet werden; beim Erhitzen wird dann weiter das Natriumproduct zersetzt: $n\,C_{10}H_{21}Na_2J = (C_{10}H_{21}Na)_n + n\,NaJ$, analog mit den entsprechenden Processen bei der Einwirkung von Zink; als letzte Phase würde man $(C_{10}H_{21}Na)_n = n/2\,C_{20}H_{42} + n/2\,Na_2$ anzunehmen haben.

Pierre de Boissieu [2]) hat eine neue Darstellung des *Tetraphenyläthylens* [3]) angegeben; Friedel und Balsohn [4]) haben früher constatirt, dafs die Bromderivate des Diphenylmethans bei der Destillation eine partielle Zersetzung erleiden; Boissieu zeigt, dafs diese Zersetzung die Bildung von Tetraphenyläthylen veranlafst; diese Verbindung wurde dann in folgender Weise dargestellt: Diphenylmethan, aus Benzylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnen, wurde in einen mit aufsteigendem Kühler versehenen, langhalsigen Kolben gebracht. Das Kühlrohr ist am Ende umgebogen und mündet in Wasser, um den entwickelten Bromwasserstoff zu absorbiren; das Brom wird dann durch einen mit Hahn versehenen Trichter tropfenweise zugefügt; man arbeitet bei 150°; wenn die theoretische Brommenge eingebracht worden ist und die Entwickelung von Bromwasserstoff aufgehört hat, wird bis zum Kochen erhitzt; dabei fängt die Entwickelung des Gases wieder an, und man erhitzt nun, bis sie vollständig aufgehört hat; die Reaction ist die folgende: $2\,[(C_6H_5)_2CHBr] = 2\,HBr + (C_6H_5)_2{=}C{=}C{=}(C_6H_5)_2$. — Der nach dem Erkalten krystallinische Kolbeninhalt wird in eine Retorte

[1]) Vgl. Bouis, JB. f. 1854, 583; Wurtz, JB. f. 1855, 572 ff.; Fittig, JB. f. 1862, 416. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 49, 681. — [3]) JB. f. 1870, 561. — [4]) JB. f. 1880, 493.

gebracht und destillirt, wobei man, aufser etwas unangegriffenem Diphenylmethan, oberhalb 360° einen gelblichen Körper erhält, der sich in dem Retortenhalse ansammelt; dieser Körper wird zweimal aus Benzol umkrystallisirt und liefert dann schöne, farblose, bei 220° schmelzende Krystalle von *Tetraphenyläthylen*, $C_{26}H_{20}$. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Rohre bei 160 bis 190° gab diese Verbindung *Tetraphenyläthan;* sie addirt aber nicht direct Chlor, Brom oder Bromwasserstoff; Chlor und Brom liefern damit Substitutionsproducte; bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht daraus anfangs *Benzopinakon*, $(C_6H_5)_2=C(OH)-C(OH)=(C_6H_5)_2$, später *Benzophenon.* Die Ausbeute bei der erwähnten Darstellung ist 70 bis 80 Proc.

J. H. Ziegler[1]) berichtete gleichfalls (s. o.) über eine neue Synthese des *Tetraphenyläthylens*[2]). Durch Erhitzen von *Schwefel* und *Diphenylmethan* in äquivalenten Mengen wird der erstere oberhalb 110° gelöst; nach bei 150° eingetretener vollständiger Lösung krystallisirt der Schwefel beim Erkalten in prächtigen Krystallen aus. Durch Erhitzen von 8 g Schwefel mit 20 g Diphenylmethan im Oelbade auf 240 bis 250° wird Schwefelwasserstoff entwickelt, welche Entbindung nach einigen Stunden sich verlangsamt; nach weiterem, mehrstündigem Erhitzen auf 170° entweicht noch mehr an Gas; zuletzt wird die Temperatur auf 290° gesteigert. Beim Erkalten erhält man nun einen schwarzbraunen, krystallinischen Kuchen, welcher nach dem Zerreiben mit 50 ccm Aether, Absaugen und Nachwaschen der zurückgebliebenen Krystalle mit Aether, 15 g eines grauweifsen, krystallinischen Pulvers, welches bei 216° schmilzt, liefert. Nach Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff und zweimaliger Umkrystallisation aus Benzol erhält man *Tetraphenyläthylen*, $C_{26}H_{20}$, als schneeweifse, bei 221° schmelzende Nadeln, die in Aether nur wenig, in warmem Benzol und Schwefelkohlenstoff dagegen reichlich löslich sind. — Die Einwirkung des Schwefels auf Diphenylmethan unterscheidet sich demnach von derjenigen auf die bisher untersuchten Körper dadurch, dafs derselbe nicht substituirend eintritt. — Auch die *Nitro*- und

---

[1]) Ber. 1888, 779. — [2]) JB. f. 1870, 561.

*Amido*derivate sind untersucht worden. — Die neue Methode macht die Gewinnung des Tetraphenyläthylens einfacher und erlaubt auch Derivate zu untersuchen.

J. V. Spadi und W. Markownikow[1]) untersuchten den *chemischen Charakter der Naphtene* in dem *kaukasischen Naphta;* die Constitution der Naphtene blieb bisher unaufgeklärt, trotz der Darstellung verschiedener Derivate derselben; Beilstein und Kurbatow[2]) fassen sie als *hexahydrogenisirte Benzolhomologe* auf; Markownikow und Oglobin[3]) halten sie für einer neuen selbstständigen Reihe angehörig. Spadi und Markownikow beabsichtigten ihre Constitution durch Oxydation aufzuklären; neutrale Chamäleonlösung lieferte jedoch nicht befriedigende Resultate; Sie gingen dann zu Schwefel über. *Octonaphten*, vom Siedepunkt 118 bis 120°, wurde mit Schwefel auf 210 bis 220° im Rohre erhitzt; bei der Destillation des Reactionsproductes ging bis auf 3 bis 4 Proc. einer dicken Flüssigkeit Alles zwischen 118 bis 123° über; nach dem Erhitzen des Destillates mit Salpeterschwefelsäure am Rückflufskühler wurde beim Erkalten *Trinitro-m-xylol* krystallisirt erhalten; die davon getrennte Flüssigkeit lieferte nach zweimaligem Erhitzen mit Schwefel wieder diese Verbindung, von welcher im ganzen 3 Proc. erhalten wurden; dafs die Ausbeute so gering war, wird aus Verlusten bei den Operationen und hauptsächlich aus der starken Verkohlung bei dem Erhitzen mit Schwefel erklärt; die Umwandlung des Octonaphtens in *m-Xylol* wird am besten erklärt, wenn man es als *Hexahydroxylol* auffafst, wenn auch molekulare Umlagerung nicht ausgeschlossen ist. Mit überschüssiger, rauchender Schwefelsäure im hermetisch geschlossenen Gefäfse geschüttelt, bildet sich die *Mono-* und *Disulfosäure des m-Xylols*; die Frage, ob Benzol und dessen Homologen, wie die Verfasser früher nachgewiesen haben, als solche in den verschiedenen Naphtadestillaten anwesend sind, oder ob sie unter dem Einflusse der Schwefelsäure entstehen, beantworten Dieselben dahin, dafs diese Kohlenwasserstoffe im Naphta bereits fertig vorhanden sind.

---

[1]) Chem. Centr. 1888, 97 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1880, 435. — [3]) JB. f. 1883, 1757 f.

J. W. Schpady und Markownikow [1]) berichteten über *Hexanaphten*, C_6H_{12}, welches aus dem bei 69 bis 70° siedenden Antheil des kaukasischen Erdöles ausgeschieden war; diese Verbindung entspricht dem *Hexahydrobenzol*, das spec. Gewicht ist bei 0° 0,7598, bei 10° 0,7334; beim Schütteln mit rauchender Schwefelsäure gehen circa 30 Proc. des Hexanaphtens in eine Benzolsulfosäure über.

W. H. Perkin jun. [2]) berichtete, als erstes Resultat einer Arbeit, betreffend die *Bildung geschlossener Kohlenstoffketten* in der *aromatischen Reihe*, über einige Derivate des *Hydrindonaphtens* und *Tetrahydronaphtens*. Von den Ketten $CH=CH-CH=CH-C-CH_2-C$ und $CH=CH-CH=CH-C-CH_2-CH_2-C$ wurden keine Derivate erhalten, dagegen gelang es, Derivate der Ketten $CH=CH-CH=CH-C-CH_2-CH_2-CH_2-C$ und $CH=CH-CH=CH-C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C$ zu bilden. *o-Xylol* wurde zu dem Ende mit 2 Mol. Brom bei 125° [3]) in *o-Xylylenbromid* [4]) umgewandelt; dieses Bromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, hiernach mit *Aethylmalonat* und 2 Mol. Natriumäthylat in ätherischer Lösung digerirt, wobei es die Verbindung $C_6H_4<(CH_2)_2>C<(CO_2C_2H_5)_2$ lieferte; die in diesem Ester enthaltene Säure entspricht einem Kohlenwasserstoff, $C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2$ (*Hydrindonaphten*), welcher das Dihydrid eines unbekannten Kohlenwasserstoffs, $C_6H_4-CH_2-CH=CH$, ist; der letztere wird *Indonaphten* genannt, weil er zu Indol in demselben Verhältnifs steht wie Naphtalin zu Chinolin; der erwähnte Ester ist dann *Hydrindonaphtendicarbonsäureäther*. Dieser kann durch Verseifung leicht in die Säure selbst überführt werden, welche bei der Destillation *Hydrindonaphtenmonocarbonsäure*, $C_6H_4=(CH_2)_2=CHCO_2H$ [5]), und Kohlensäure liefert; direct aus der Mono-

---

[1]) Chemikerzeit. 1888, 1322; Chem. Centr. 1888, 1603 (Ausz.). — [2]) Chem. Soc. J. 53, 1. — [3]) Vgl. JB. f. 1884, 535. — [4]) Daselbst. — [5]) JB. f. 1885, 1531 f.

carbonsäure liefs sich indefs das Hydrindonaphten nicht erhalten. Derivate der zweiten oben erwähnten Kette wurden in folgender Weise dargestellt: *Aethylacetylentetracarboxylat* wird mit 2 Mol. Natriumäthylat in das *Dinatriumderivat*, $[CNa(CO_2C_2H_5)_2]_2$, umgewandelt, welches bei der Digestion mit *o-Xylylenbromid* leicht *Tetrahydronaphtalintetracarbonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4-CH_2-C(CO_2C_2H_5)_2-C(CO_2C_2H_5)_2-CH_2$, liefert; dieser Aether giebt mit weingeistigem Kali unter Verseifung und Verlust von 2 Mol. Kohlensäure das *Kalisalz der Tetrahydronaphtalindicarbonsäure*, $C_6H_4-CH_2-CH(CO_2K)-CH(CO_2K)-CH_2$, welches mit verdünnter Schwefelsäure die *Tetrahydronaphtalincarbonsäure* selbst liefert; diese Säure giebt beim Erhitzen leicht ihr *Anhydrid*, $C_6H_4-CH_2-CHCO-O-CHCO-CH_2$; wenn das *Silbersalz* der Säure destillirt wird, so erhält man das *Anhydrid* neben *Naphtalin*, Silber, Kohlensäure und Wasser, indem 2 Mol. des Salzes in Reaction treten. Aus 1 Mol. Orthoxylylenbromid und 2 Mol. des Mononatriumderivates des Aethylmalonats wurde nicht, wie erwartet war, $C_6H_4[CH_2-CH-(CO_2C_2H_5)_2]_2$, sondern *Hydrindonaphtendicarbonsäure-Aethyläther* (S. 862), gebildet; wenn man dagegen das *Natriumderivat des Aethylmonochlormalonats* für die Reaction anwendet, erhält man *o-Xylylendichlordimalonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4[CH_2.ClC(CO_2C_2H_5)_2]_2$, welcher, mit Zink und Essigsäure reducirt, *o-Xylylendimalonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4[CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2]_2$, bildet. Wenn dieser Körper mit 2 Mol. Natriumäthylat behandelt wird, entsteht das *Dinatriumderivat*, $C_6H_4[CH_2-CNa(CO_2C_2H_5)_2]_2$, welches mit einer ätherischen Jodlösung quantitativ in Jodnatrium und *Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureäther* (siehe oben) umgewandelt wird. Ueber die Darstellung und Eigenschaften der erwähnten Verbindungen sei Folgendes bemerkt: *o-Xylylendibromid* wurde aus *Orthoxylol* (50 g) durch Erhitzen im Oelbade bis auf 125 oder 130° (nicht höher) in einem mit Rückflufskühler versehenen, grofsen Kolben und langsamen Zusatz der berechneten Menge Brom (160 g) erhalten; nach beendigter Reaction wird das Rohproduct in einem Becherglase 24 Stunden stehen gelassen und die

Krystallmasse dann auf poröse Platten ausgebreitet. Die Ausbeute beträgt 85 bis 90 g. Zur Reinigung ist der Körper mit Chloroform zu waschen und daraus umzukrystallisiren. Die Krystalle schmelzen bei 93°, sind in ca. 5 Thln. Aether löslich, sind schön grofs und glänzend, dem rhombischen System angehörend; $a : b : c = 0{,}8581 : 1 : 0{,}5014$, $\breve{P} \infty P$ = (111), (110); die prismatischen Flächen untergeordnet. Durch Kochen mit überschüssiger Sodalösung entstand daraus *Phtalylalkohol*, $C_6H_4(CH_2OH)_2$ [1]); die Bromatome sind demnach jedes in seiner Methylgruppe gebunden. Die Dämpfe des Bromids sind sehr irritirend, was man bei dem Arbeiten mit dieser Substanz bemerken mufs. *Hydrindonaphtendicarbonsäure* (siehe oben), wie oben angegeben dargestellt, krystallisirt aus Wasser in rhombischen, bei 199° schmelzenden Tafeln; die warme Lösung des Ammonsalzes liefert mit Silbernitrat einen amorphen, beim Stehen krystallinisch werdenden Niederschlag von dem *Silbersalz* $C_{11}H_8O_4Ag_2$. Bei rascher Destillation der Säure über der directen Flamme entsteht die *Hydrindonaphtenmonocarbonsäure* (siehe oben) [2]). Diese Säure schmilzt bei 130°, destillirt beim starken Erhitzen unzersetzt, ist in kaltem Wasser schwer löslich, löst sich aber in circa 120 Thln. siedendem Wasser; das *Silbersalz*, $C_{10}H_9O_2Ag$, ist ein dicker, weifser Niederschlag. Das *Dinatriumderivat des Aethylacetylentetracarboxylats* wurde durch Vermischen der alkoholischen Lösung des Esters mit Natriumäthylat und Schütteln der Mischung mit 3 Vol. absolutem Aether gefällt, mit Aether-Weingeist und zuletzt mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Diese Verbindung liefert, mit wenig Alkohol und überschüssigem *Benzylchlorid* im Rohr auf 150° erhitzt, nach Behandlung des Productes mit Wasser, Ausschütteln des erhaltenen Oeles mit Aether, Trocknen der Aetherlösung und Verdampfen des Aethers, ein farbloses Oel, welches nach Verseifen mit alkoholischem Kali, Verdünnen mit Wasser, Abdampfen des Alkohols, Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Extraction in

---

[1]) Hessert, JB. f. 1879, 504 (Phtalalkohol). — [2]) E. Scherks, JB. f. 1885, 1531.

20 Stunden mit reinem Aether, sowie Abdestillation des letzteren einen braunen Syrup lieferte. Dieser gab beim Erhitzen Kohlensäure und eine später krystallisirende Verbindung, die nach Waschen mit Chloroform sich als *Benzylbernsteinsäure* erwies. Die S. 863 erwähnte *Tetrahydronaphtalindicarbonsäure* ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem leichter löslich; in Chloroform, Alkohol und Aceton löst sie sich leicht; sie schmilzt bei 199°, indem sie in das *Anhydrid* übergeht. Dieses bildet ein weifses, krystallinisches Pulver, ist wenig in Aether, besser in Alkohol und Chloroform löslich; aus heifsem Aether krystallisirt es in grofsen, vierseitigen, bei 184° schmelzenden Prismen; in kaltem Wasser ist es unlöslich, von heifsem wird es langsam in die Säure übergeführt; werden die Dämpfe des Anhydrids durch ein rothglühendes Rohr geleitet, so entstehen bedeutende Mengen von *Naphtalin*. Das *Silbersalz* der Säure, $C_{12}H_{10}O_4Ag_2$, bildet einen amorphen, beim Stehen krystallinisch werdenden Niederschlag, der schnell vom Lichte angegriffen wird. Der S. 863 erwähnte *o-Xylylendichlordimalonsäureäther* ist ein dicker, beinahe farbloser Syrup, welcher bei langem Stehen grofse, farblose Krystalle bildet; er kann nicht durch Destillation gereinigt werden. — *o-Phenylendiacrylsäure*, $C_6H_4(CH=CH-COOH)_2$, wird aus der vorgenannten Verbindung durch Kochen mit weingeistigem Kali erhalten, wobei das Kalisalz sich bildet; beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der von Alkohol durch Destillation befreiten, wässerigen Lösung scheidet sich die Säure in hellgelben Flocken aus, die durch Waschen mit Aceton, Lösung in Soda, Kochen der Lösung mit Thierkohle und Wiederausfällen mit verdünnter Schwefelsäure beinahe weifs erhalten werden. Die Säure ist in Toluol, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether sehr wenig löslich und nur etwas mehr löslich in Aceton und Wasser; sie schmilzt bei 180° und sublimirt beim Erhitzen von kleinen Portionen unter bedeutender Zersetzung. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_8O_4Ag_2$, wie gewöhnlich aus Ammonsalz und Silbernitrat erhalten, ist farblos und unlöslich. Die Lösung der Säure in verdünntem Natron giebt mit Benzol und Permanganat [1]) einen Aldehyd, vielleicht

[1]) Vgl. Einhorn, JB. f. 1884, 1038.

Phtalaldehyd. *o-Xylylendimalonsäure-Aethyläther*, aus dem Chlorderivat, wie oben erwähnt, erhalten, ist ein farbloser, dicker, in Wasser unlöslicher, in Alkohol, Aether und anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslicher Syrup, der mit Natriumäthylat in ätherischer Lösung das *Dinatriumderivat*, $C_{22}H_{28}O_8Na_2$, als eine farblose, hygroskopische Masse liefert, welche mit Säuren augenblicklich die ursprüngliche Verbindung regenerirt. *o-Phenylendipropionsäure*, $C_6H_4=(CH_2-CH_2-COOH)_2$, wird durch Kochen von Aethylorthoxylylendimalonat mit überschüssigem, concentrirtem, alkoholischem Kali in einigen Stunden, Zusatz von Wasser, Abdampfen des Alkohols und Zufügen von verdünnter Schwefelsäure als gelblichweifse, flockige Masse, die nach Waschen mit heifsem Chloroform und ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird, erhalten. Daraus krystallisirt sie in farblosen, mikroskopischen, bei circa 160 bis 162° schmelzenden Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{12}O_4Ag_2$, ist weifs, amorph und unlöslich. *o-Phenylendipropionsäure* wird demnach bei der Einwirkung von Reductionsmitteln auf *o-Phenylendiacrylsäure* gebildet. *Tetrabrom-o-phenylendipropionsäure*, $C_6H_4(CHBr-CHBr-COOH)_2$, aus Orthophenylendiacrylsäure mit 2 Mol. Brom erhalten, ist in Benzol, Petroleum, Schwefelkohlenstoff und Chloroform wenig löslich; mit Wasser oder Alkohol gekocht, verliert sie Bromwasserstoff. Verschiedene Versuche, aus der genannten Säure durch Behandlung mit Kali *o-Phenylendipropiolsäure* zu erhalten, gaben kein entschiedenes Resultat. — Schliefslich werden die Bedingungen für die oben erwähnte Bildung von Tetrahydronaphtalindicarbonsäure aus Aethylorthoxylylendimalonat, Natriumäthylat und Jod in ätherischer Lösung näher angegeben.

F. Stanley Kipping[1]) berichtete im Anschlufs an die erwähnten Untersuchungen von Perkin[2]) über *synthetische Bildung geschlossener Kohlenstoffketten* in der aromatischen Reihe. Wie es Perkin gelang, aus Orthoxylylol zu Naphtalinderivaten zu gelangen, in welchen, wie bekannt, die zwei für beide Ringe gemeinschaftlichen Kohlenstoffatome sich in der Orthostellung

[1]) Chem. soc. J. 53, 21. — [2]) Siehe oben, S. 862 ff.

befinden, suchte Kipping aus *m*- oder *p-Xylol* isomere *Naphtalinderivate* zu erhalten, welche die gemeinschaftlichen Kohlenstoffatome in Meta- oder Parastellung enthalten. *m-Xylol* wurde in sein Bromid überführt, dieses in ätherischer Lösung mit Aethylchloromalonat und Natriumäthylat behandelt, wobei *m-Xylylendichlordimalonsäure-Aethyläther* gebildet wurde; der aus dieser Verbindung durch Reductionsmittel erhaltene *m-Xylylendimalonsäure-Aethyläther* lieferte in ätherischer Lösung mit Natriumäthylat ein *Dinatriumderivat*, welches mit Jod oder Brom *nicht*, wie erwartet, ein *Tetrahydro-m-naphtalinderivat* lieferte; man erhält dagegen nach Hydrolyse des erhaltenen Productes *m-Phenylendipropionsäure*, $C_6H_4[CH_{2[1]}-CH_{2[3]}-COOH]_2$, welche sich von dem hypothetischen Metanaphtalinderivat durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet. Auch mit *p-Xylol* als Ausgangspunkt wurde kein Paranaphtalinderivat erhalten, sondern *p-Phenylendipropionsäure*. In der aromatischen Reihe kann keine Substanz gebildet werden, in welcher ein Ring an den Benzolring in anderer Stellung als der Orthostellung gebunden ist. Aus den erwähnten Meta- und Paraphenylendipropionsäuren liefsen sich keine Anhydride erhalten, welche einen geschlossenen Ring in der Meta- und Parastellung enthalten würden; auch die aus Meta- oder Paraxylencyanid dargestellten *Phenylendiacetsäuren* lieferten keine Anhydride. *m-Xylylenbromid*, $C_6H_4(CH_2Br)_{2[1,3]}$, ist früher von Colson[1]) dargestellt; Kipping stellt die Verbindung aus einer mit der von Perkin für die Orthoverbindung gegebenen analogen Methode dar; die Krystalle werden aus Petroleum umkrystallisirt und sind dann rein und farblos; der Schmelzpunkt ist 77°, ihre Dämpfe sind irritirend. *m-Xylylendichlordimalonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4[CH_2.CCl(CO_2C_2H_5)_2]_2$, aus Aethylchloromalonat und Natriumäthylat in ätherischer Lösung beim Zusatz von fein gepulvertem Metaxylylenbromid nach dem Schütteln, vorsichtigen Erhitzen im Wasserbade, Zusatz von Wasser, Waschen und Trocknen der ätherischen Lösung und Abdestilliren des Aethers als dickes, gelbliches Oel erhalten, erstarrt

---

1) JB. f. 1884, 537.

nicht über Schwefelsäure im Vacuum. *m-Xylylendimalonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4=[CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2]_2$, durch Reduction des Chlorsubstitutionsproductes mit Zinkstaub und Eisessig erhalten, wird durch Zersetzen seines Natriumderivates mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt; es bildet ein dickes, farbloses Oel, welches nicht krystallisirt und in Aether, Alkohol, Essigsäure etc. löslich, aber in Wasser unlöslich ist. Sein *Natriumderivat*, $C_{22}H_{28}Na_2O_8$, ist ein weifser, fester, sehr hygroskopischer Körper, der an der Luft bald zersetzt wird. Die oben erwähnten Versuche, aus dieser Verbindung ein Metanaphtalinderivat zu erhalten, werden ausführlich beschrieben. *m-Xylylendimalonsäure*, $C_6H_4[CH_2.CH(CO_2H)_2]_2$, wird aus ihrer oben erwähnten rohen Aethylverbindung durch Kochen mit überschüssigem, methylalkoholischem Kali, Abdestillation des Alkohols, Abdampfen zur Trockne, Lösen des Rückstandes in Wasser, Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure, Filtriren und zehnmaliges Ausschütteln des Filtrats mit Aether, nach Abdestillation des letzteren, als braunes, in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Oel erhalten. *m-Phenylendipropionsäure*, $C_6H_4=(CH_2-CH_2-CO_2H)_2$, läfst sich durch Erhitzen der eben erwähnten Säure unter Abgabe von 2 Mol. CO_2 darstellen; man erhitzt diese Säure entweder für sich in einer kleinen Flasche im Metallbade, zuletzt bis auf 180°, oder man erhitzt die Säure mit 3 Vol. Wasser im Rohr eine Stunde auf 100 bis 120°, öffnet nach dem Erkalten das Rohr und erhitzt weiter bis auf 150° und zuletzt bis auf 180°; die nach dem Erkalten erhaltene krystallinische Masse wird nach Ausbreiten auf porösen Platten in kochendem Wasser gelöst und die Lösung filtrirt. Metaphenylendipropionsäure krystallisirt dann in farblosen, schönen Tafeln, die bei 146 bis 147° schmelzen und sich in Alkohol wie Aether leicht lösen, während sie in kaltem Wasser beinahe unlöslich sind. Aus einer neutralen Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat wird das *Silbersalz* als weifser Niederschlag erhalten; eine weifse *Blei*verbindung, blaugrüne *Kupfer*verbindung und weifse krystallinische *Zink*verbindung werden aus den resp. löslichen Metallsalzen mit dem Ammonsalz gewonnen. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl in ätherischer Lösung wird beim Erhitzen am

Rückflufskühler, nach Abfiltriren des Jodsilbers und Abdestilliren des Aethers, der *Methyläther* der genannten Säure als ein dickes, farbloses Oel erhalten, welches bald zu einem Krystallkuchen erstarrt; die Krystallmasse ist nach Ausbreiten auf porösen Platten aus verdünntem Methylalkohol umzukrystallisiren; man erhält dabei farblose, in Aether, Alkohol und Benzol sehr leicht lösliche, in kaltem Methylalkohol schwer lösliche Tafeln, die bei 51° schmelzen und, in kleinen Mengen erhitzt, bei hoher Temperatur beinahe ohne Zersetzung destilliren. Der *Aethyläther* wird analog dargestellt; er bildet ein bei 247 bis 250° (60 mm) siedendes Oel. *p-Xylylenbromid*, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, analog der Metaverbindung aus Paraxylol erhalten, wirkt auf die Schleimhäute sehr irritirend. *p-Xylylendichlordimalonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4[CH_2.CCl(CO_2C_2H_5)_2]_2$, analog der Metaverbindung aus dem Bromid erhalten, bildet ein dickes, bräunliches Oel, welches nach dem Stehen krystallinisch erstarrt; aus Alkohol umkrystallisirt, wird der Aether in grofsen, farblosen, sechsseitigen Tafeln erhalten, die bei 86 bis 87° schmelzen und in Wasser unlöslich, in anderen neutralen Lösungsmitteln jedoch löslich sind. *p-Xylylendimalonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4[CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2]_2$, aus dem Chlorderivat durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten, bildet ein gelbliches Oel, welches nach einigen Tagen über Schwefelsäure im Vacuum farblose Krystalle liefert, die auf porösen Platten mit sehr wenig Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Die Verbindung ist eine feine, weifse, krystallinische Substanz, die bei 51° schmilzt und in Aether leicht, in Alkohol weniger, jedoch in Wasser nicht löslich ist. Mit Natriumäthylat in ätherischer Lösung entseht daraus ein *Dinatriumderivat*, $C_{22}H_{28}Na_2O_8$, als weifse, hygroskopische Masse, welche mit Wasser oder Feuchtigkeit den Aether regenerirt. Die erwähnten Versuche, aus dieser Verbindung ein Tetrahydroparanaphtalinderivat zu erhalten, werden ausführlich beschrieben. *p-Xylylendimalonsäure*, $C_6H_4[CH_2.CH(COOH)_2]_2$, aus dem Ester durch Hydrolyse erhalten, bildet nach Erhitzen mit Wasser und wenig Thierkohlen, Filtriren der Lösung und Abdampfen über Schwefelsäure im Vacuum ein fein krystallinisches Pulver. Sie schmilzt bei

circa 195° unter CO_2-Entwickelung, die Masse wird wieder fest, indem *p-Phenylendipropionsäure*, $C_6H_4=(CH_2.CH_2COOH)_2$, gebildet wird. Diese Säure ist jedoch am besten analog der entsprechenden Metaverbindung darzustellen; sie schmilzt bei 223 bis 224°, ist beinahe unlöslich in Wasser und mäfsig löslich in kaltem Methyl- oder Aethylalkohol; die Lösungen der Ammonsalze dieser und der vorgenannten Säure geben mit Metalllösungen Niederschläge; die Paraphenylendipropionsäure lieferte kein Anhydrid. Der *Methyläther* dieser Säure, aus dem Silbersalz, in Aether aufgeschlemmt, durch Erhitzen mit Jodmethyl erhalten, bildet eine weifse, krystallinische Masse, die in kaltem Methylalkohol wenig löslich ist, jedoch aus heifsem Methylalkohol in schönen, glänzenden, bei 115° schmelzenden Tafeln krystallisirt. *p-Phenylendiacrylsäure*, $C_6H_4=(CH=CH-COOH)_2$ [1]), entsteht analog dem Orthoderivat [2]) beim Erhitzen von *Aethyl-p-xylylendichlordimalonat* mit alkoholischem Kali, indem Chlorwasserstoff und Kohlensäure abgespalten werden. Ihre Eigenschaften sind von Loew [3]) beschrieben. — *m-Xylylencyanid*, $C_6H_4(CH_2CN)_2$, aus einer Lösung von Metaxylylenbromid in wenig überschüssigem Alkohol und der berechneten Menge Cyankalium in wässeriger Lösung beim Erhitzen am Rückflufskühler, Abdestillation des Alkohols und Fällung mit Wasser als braunes Oel erhalten, wird über Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractionirt; das dabei erhaltene farblose Oel erstarrt alsbald krystallinisch beim Erkalten, schmilzt bei 28 bis 29° und siedet bei 305 bis 310° (300 mm). Das Cyanid ist in Wasser und Petroläther unlöslich, in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich. *m-Phenylendiacetsäure*, $C_6H_4(CH_2COOH)_2$, aus dem rohen Metaxylylencyanid durch Erhitzen mit alkoholischem Kali im Wasserbade, Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure (nach Abdestillation des Alkohols und Lösung des Rückstandes in Wasser) und wiederholtes Ausschütteln mit Aether, nach Verdampfen des letzteren in gelben, krystallinischen Krusten erhalten, bildet, aus Wasser umkrystallisirt,

---

[1]) Loew, JB. f. 1885, 1302. — [2]) Siehe Perkin, diesen JB., S. 865. — [3]) A. a. O.

farblose Nadeln. Die Säure schmilzt bei 170°, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, aber beinahe unlöslich in Petroleum und Chloroform. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_8Ag_2O_4$, ist weifs und amorph; die Säure lieferte, wie erwähnt, kein Anhydrid. *p-Xylylencyanid* wird, neben einer harzartigen Substanz, aus dem Bromid und Cyankalium erhalten; es bildet nach Krystallisation aus Aether farblose, dreiseitige Prismen, die bei 96° schmelzen. *p-Phenylendiacetsäure*, $C_4H_4(CH_2COOH)_2$, aus dem erwähnten Cyanid durch Hydrolyse erhalten, bildet, aus Wasser (mit wenig Alkohol) umkrystallisirt, feine, farblose, in Alkohol leicht, in Wasser und Aether weniger lösliche, bei 240 bis 241° schmelzende Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_8Ag_2O_4$, ist eine weifse, amorphe Masse. Die Säure liefert beim Erhitzen kein Anhydrid. — In einem Anhang berichtet Kipping über die *Darstellung von Isophtalsäure* [1]). *m-Xylylendiäthyläther*, $C_6H_4(CH_2OC_2H_5)_2$, wurde aus rohem Metaxylylendibromid durch Kochen mit alkoholischem Kali erhalten; der dabei gebildete rohe Aether liefert, mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure behandelt, *Isophtalsäure* in quantitativer Ausbeute. Der rohe Aether enthält noch Brom und kann durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure gereinigt werden; die reine Verbindung siedet bei 246 bis 247° (712 mm) und wird bei 0° nicht fest. Die entsprechende Orthoverbindung wurde von Leser [2]) dargestellt. Die Einwirkung von Schwefelsäure und Kaliumdichromat auf den Metaxylylendiäthyläther ist sehr energisch; die Säure mufs daher langsam zugefügt werden; um die ausgeschiedene unreine Isophtalsäure zu reinigen, wird sie in Sodalösung gelöst und wieder mit Schwefelsäure gefällt.

H. G. Colman und W. H. Perkin jun. [3]) berichteten über *Pentamethylenderivate*. Früher hat W. H. Perkin jun. [4]) eine Methode angegeben, mit deren Hülfe man leicht eine Synthese des fünfgliederigen Kohlenstoffringes bewerkstelligen kann; die damals gegebene Methode war etwas umständlich, weil es nicht

---

[1]) Vgl. Fittig, JB. f. 1867, 697. — [2]) JB. f. 1884, 536. — [3]) Chem. Soc. J. 53, 185. — [4]) JB. f. 1885, 1418.

möglich war, ein Tetramethylenbromid von der Formel Br–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2Br zu erhalten, welches mit Natriummalonsäureäther direct Pentamethylenderivate liefern würde. Es ist aber seitdem gelungen, ein ähnlich construirtes Dibromid, das *Methyltetramethylendibromid*, CH_3–CH Br–CH_2–CH_2–CH_2Br, zu erhalten, welches mit Natriummalonsäureäther erhitzt, in fast quantitativer Ausbeute *Methylpentamethylenderivate* liefert; das genannte Bromid wurde durch Reduction von *Acetopropylalkohol* (Freer und Perkin)[1], CH_3CO–CH_2–CH_2–CH_2OH, mit Natriumamalgam und Behandlung des dabei entstandenen Glycols mit Bromwasserstoff, in fast quantitativer Ausbeute erhalten; dafs der Acetopropylalkohol die angeführte Constitution besitzt, wurde durch seine Ueberführung in *Lävulinsäure* bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure bewiesen. Das Methyltetramethylendibromid bildet ein schweres, farbloses, stark unangenehm riechendes, bei 145 bis 147° (150 mm) siedendes Oel, welches sich an der Luft und dem Licht dunkel färbt. Durch Einwirkung von Natriummalonsäureäther auf dieses Bromid entsteht *Methylpentamethylendicarbonsäure-Aethyläther*, CH_2[–CH_2–CH(CH_3)–C($CO_2C_2H_5$)$_2$–CH_2–], welcher ein bei 243 bis 244° siedendes, dickes, farbloses, eigenthümlich riechendes Oel bildet und beim Verseifen mit alkoholischem Kali die entsprechende *Methylpentamethylendicarbonsäure* liefert, die aus Aether in grofsen, glänzenden, bei 173 bis 175° unter Zersetzung schmelzenden Prismen krystallisirt; oberhalb der Schmelztemperatur zerfällt sie in Kohlensäure und *Methylpentamethylenmonocarbonsäure*, CH_2[–CH_2–CH(CH_3)–CH(CO_2H)CH_2–]. Die *Dicarbonsäure* ist ferner in Alkohol, Aether und heifsem Wasser leicht löslich; ihr *Silbersalz* wurde aus der Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat erhalten. Die *Monocarbonsäure* ist eine stark nach Valeriansäure riechende, bei 219 bis 219,5° siedende Flüssigkeit von dem spec. Gewicht 1,02054 (15/15°); sie wird von Brom nicht in der Kälte, sondern bei 110° unter Entwickelung von Bromwasserstoff angegriffen und ist demnach eine gesättigte Verbindung. Ihre magnetische

---

[1]) JB. f. 1886, 1334.

Rotation wurde bei 24,1° gefunden; spec. Rotation 0,9873, molekulare Rotation 6,914; die Verbindung hat nur schwach saure Eigenschaften. Die Lösung des Ammonsalzes wird beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum in Ammon und freie Säure zersetzt; das *Silbersalz* bildet eine amorphe Fällung; das *Baryumsalz*, aus Barytwasser und der Säure erhalten, erscheint als ein farbloser, nicht krystallisirbarer Syrup. — Durch Einwirkung von *Methyltetramethylendibromid* auf Natriumacetessigäther entstand nicht, wie bei der analogen Einwirkung des Trimethylenbromids[1]), ein sauerstoffhaltiger Ring, sondern in fast quantitativer Ausbeute der bei 237 bis 238° siedende *Acetylmethylpentamethylencarbonsäure-Aethyläther*, (1, 2, 1), $CH_2[-CH_2-CH(CH_3)-C(COCH_3, CO_2C_2H_5)-CH_2-]$; dieser Ester bildet ein dickes, farbloses, bei 237 bis 238° siedendes Oel von starkem, nicht unangenehmem Geruch; er zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in *Methylpentamethylencarbonsäure*, (2, 1) $CH_2[-CH_2-CH(CH_3)-CH(CO_2H)-CH_2-]$ und *Methylpentamethylenmethylketon*, $CH_2[-CH_2-CH(CH_3)-CH(COCH_3)-CH_2-]$. Die letztgenannte Verbindung ist eine farblose, pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 170 bis 171° siedet und sich leicht mit Phenylhydrazin sowie mit Hydroxylamin verbindet; sie löst sich mit einiger Schwierigkeit in Natriumdisulfit, hat das spec. Gewicht $d\,4/4^0 = 0,9222$, $d\,15/15^0 = 0,9136$ und die magnetische Rotation: spec. Rotation 1,0441, molekulare Rotation 8,019 bei 18°. Durch Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromid erhielt Freund[2]) ein Gas, welches wahrscheinlich Trimethylen war; Colman und Perkin haben analog durch Einwirkung von Natrium auf *Methyltetramethylenbromid Methyltetramethylen*, $CH_2[-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-]$, erhalten; es ist eine sehr flüchtige Substanz, die bei 39 bis 42° siedet und den Paraffinen ähnlich riecht; der Kohlenwasserstoff ist mit dem Amylen isomer.

P. C. Freer und W. H. Perkin jun.[3]) haben zur synthetischen *Bildung geschlossener Kohlenstoffketten* einige *Derivate des*

---

[1]) JB. f. 1886, 1332. — [2]) JB. f. 1881, 347; f. 1882, 400. — [3]) Chem. Soc. J. 53, 202.

Hexamethylens untersucht; der aus der Methyldehydrohexoncarbonsäure beim Kochen mit Wasser erhaltene *Acetobutylalkohol*[1]) giebt durch Reduction mit Natriumamalgam das entsprechende δ-Hexylenglycol, welches beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure quantitativ *Methylpentamethylendibromid*, $CH_3-CHBr-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2Br$, liefert; dieses Bromid giebt mit Natriummalonsäureäther den bei 260 bis 265° siedenden *Methylhexamethylendicarbonsäure-Aethyläther*, (2, 1, 1) $CH_2[-CH_2CH(CH_3)-C(CO_2C_2H_5)_2-CH_2-CH_2-]$. Das *Methylpentamethylendibromid* wurde in gröfseren Quantitäten durch einstündiges Erhitzen von δ-Hexylenglycol mit 5 Vol. concentrirter Bromwasserstoffsäure am Rückflufskühler unter Zuleitung von Bromwasserstoff, Erkalten, Verdünnen mit Wasser und Extraction des gefällten Bromids mit Aether, danach Trocknen der Aetherlösung und Abdestilliren des Aethers als Rohproduct erhalten; dieses wird unter 100 mm Druck fractionirt; das reine Product siedet dann bei 153 bis 154° (100 mm). Der *Methylhexamethylendicarbonsäureäther*, aus diesem Bromid (21 g) mit Aethylmalonat (30 g) und einer Lösung von Natrium (4,4 g) in absolutem Alkohol (50 g) gewonnen, bildet ein dickes, farbloses Oel; bei der Darstellung entstehen zugleich gröfsere Mengen einer höher siedenden Substanz. Die freie *Methylhexamethylendicarbonsäure* (2, 1, 1) wurde durch Verseifung der Aethylverbindung mit alkoholischem Kali, Zersetzung der Kaliverbindung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln der Säure mit Aether, sowie Abdampfen und Umkrystallisation des Rohproductes aus Wasser als sandig krystallinisches Pulver, welches bei 147° schmilzt, erhalten. Bei 200° zerfällt sie in Kohlensäure und *Methylhexamethylencarbonsäure*, (2, 1) $[-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH(COOH)-CH_2-CH_2-]$; diese bildet eine widerlich riechende, farblose, bei 235 bis 236° siedende Flüssigkeit, welche in ihren Eigenschaften der Methylpentamethylencarbonsäure (S. 872) sehr ähnlich ist; spec. magnetische Rotation bei 18° 1,0085; molekulare Rotation bei 18° 7,975; *D* 4/4° 1,0079; *D* 15/15° 0,99082 (W. H. Perkin sen.); sie ist eine schwächere Säure als die Methylpentamethylencarbonsäure.

---

[1]) JB. f. 1886, 1332.

Ihr *Silber*salz, $C_7H_{13}-CO_2Ag$, wurde dargestellt. *Brommethylpentamethylenacetessigsäure-Aethyläther*, $(CH_3CO)-CH(CO_2C_2H_5)-CH-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2Br$ (?), aus Methylpentamethylendibromid (24,5 g), Aethylacetoacetat (13 g) und einer Lösung von Natrium (2,3 g) in absolutem Alkohol (30 g) nach zweistündigem Erhitzen im Wasserbade, Abdestillation des Alkohols, Zusatz von Wasser, Ausschütteln des Niederschlages mit Aether u. s. w., sowie Abdestillation des Aethers als farbloses Oel erhalten, besitzt einen unangenehmen Geruch, wird an der Luft braun und giebt beim Erhitzen Bromwasserstoff ab. Mit Natriumäthylat gekocht, wird daraus ein bromfreies, bei 255 bis 260° siedendes Product gebildet, welches vielleicht mit dem nachstehenden Acetylmethylhexamethylencarbonsäureäther identisch ist. Durch Einwirkung von Methylpentamethylendibromid auf Natriumacetessigäther wurde in fast quantitativer Ausbeute *Methylacetylhexamethylencarbonsäure-Aethyläther*, $CH_2[-CH_2-CH(CH_3)-C(C_2H_3O, COOC_2H_5)-CH_2-CH_2-]$, erhalten, welcher bei 255 bis 257° siedet und ein dickes, farbloses Oel bildet, welches dem Pentamethylenderivat in seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Wie die Pentamethylenverbindung liefert auch er beim Kochen mit alkoholischem Kali *Methylhexamethylencarbonsäure*, $CH_2[-CH_2-CH(CH_3)-CH(COOH)-CH_2-CH_2-]$ und *Methylhexamethylenmethylketon*, $CH_2[-CH_2-CH(CH_3)-CH(COCH_3)-CH_2-CH_2-]$; die letztgenannte Verbindung bildet das Hauptproduct der Zersetzung und ist ein farbloses, bewegliches, nach Pfeffermünzöl riechendes, bei 197 bis 200° siedendes Oel; die erstgenannte *Methylhexamethylencarbonsäure* wurde nur in kleinen Mengen erhalten; sie siedet bei 234 bis 235° und ist mit der aus der Methylhexamethylendicarbonsäure erhaltenen Säure identisch. Bei der *Einwirkung von Natrium* auf *Methylpentamethylendibromid* wurde ein mit den *Hexylenen* C_6H_{12} *isomerer*, bei 70 bis 71° siedender Kohlenwasserstoff erhalten.

Dieselben[1]) berichteten über die *Synthese von Heptamethylenderivaten*. Aus Natriummalonsäureäther und Methylpenta-

---

[1]) Chem. soc. J. 53, 215.

methylendibromid wurde aufser Methylhexamethylendicarbonsäureäther (S. 874) eine beträchtliche Menge eines hochsiedenden Oeles erhalten, welches das einfache Product der Einwirkung von 1 Mol. des Bromids auf 2 Mol. Natriummalonsäureäther darstellt und als „*Isoheptantetracarbonsäure-Aethyläther*“, $(CO_2C_2H_5)_2CH-CH(CH_3)-(CH_2)_4-CH-(COOC_2H_5)_2$, bezeichnet wird; das rohe Oel destillirt unter 60 mm Druck zwischen 265 bis 285°; nach Fractioniren siedet das reine Product bei 273 bis 276° als ein dicker, farbloser Syrup, der in Aetherlösung mit Natriumalkoholat eine gelblichweifse Natriumverbindung liefert. Mit alkoholischem Kali gekocht, wird der Ester hydrolysirt und liefert *Isoheptantetracarbonsäure*, welche beim Erhitzen bis auf 200° 2 Mol. Kohlensäure abspaltet und *Methylazelaïnsäure*, $CO_2H-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_5-COOH$, bildet; der *Aethyläther* dieser Säure wurde durch Lösen der rohen Säure in Alkohol, Sättigung mit Salzsäure und Zusatz von Wasser erhalten und stellte nach dem Lösen in Aether und Fractioniren ein dickes, bei 212 bis 215° (100 mm) siedendes Oel vor. Dieses lieferte durch Verseifen mit Kali in Methylalkohol, Zusatz von Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether die reine Säure, die nach dem Verdunsten des Aethers und Stehen über Schwefelsäure in bei 44° schmelzenden Krystallen erhalten wurde. Die Säure ist in heifsem Wasser leicht löslich; beim Erkalten scheidet sie sich ölig ab; ebenso ist sie in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform löslich, kann aber aus diesen Lösungsmitteln nicht umkrystallisirt werden; sie ist mit *Sebacinsäure* (Schmelzpunkt 177°) und *Heptylmalonsäure* (Schmelzpunkt 97 bis 98°) isomer. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_{16}Ag_2O_4$, aus der mit Ammon neutralisirten Säure und Silbernitrat gefällt, bildet eine weifse, amorphe Masse. Die neutrale Ammoniumsalzlösung liefert mit Chlorcalcium erst nach dem Erhitzen ein weifses Kalksalz, mit Kupfersulfat einen blaugrünen, mit Bleiacetat einen weifsen Niederschlag; auch mit Zink-, Nickelsulfat und Kobaltnitrat bringt sie in der Hitze Niederschläge hervor. *Isoheptantetracarbonsäureäther* giebt ferner in ätherischer Lösung mit Natrium eine gelbe, flockige Natriumverbindung, welche jedoch mit Brom keinen Methylheptamethylentetracarbonsäureäther lieferte. Die Existenz

eines siebengliederigen Kohlenstoffringes wird daher unwahrscheinlich gemacht.

W. Roser[1]) berichtete über *Derivate des Indens* und deren Bildungsweisen. Nach Zincke's[2]) Beobachtungen entsteht aus Dichlor-β-naphtochinon ein fünfgliederiger Atomcomplex, welcher ein Derivat des Kohlenwasserstoffs, $C_6H_4-CH_2-CH=CH$, bildet und die Formel $C_6H_4(-CO-CCl=CCl-)$ besitzt; diese Verbindung kann als ein von einer Dichlorzimmtsäure sich ableitendes Keton aufgefafst werden. Wie Diphenyl-o-carbonsäure beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Diphenylenketon unter Wasserverlust liefert (Gräbe und Aubin[3]), reagirt die Schwefelsäure auch auf Dibromzimmtsäure: $C_6H_5-CBr=CBr-COOH \div H_2O = C_6H_4(-CBr=CBr-CO-)$; da die Carbonylgruppe leichter als das Carboxyl bei Condensationen den Wasseraustritt vermittelt, liefs sich, wie zu erwarten war, eine analoge Wirkung der Schwefelsäure auf Benzylaceton und Benzylacetessigsäure beobachten[4]). Nach einer Zusammenstellung der Beobachtungen, welche den Kohlenwasserstoff $C_6H_4(-CH_2-CH=CH-)$ und seine Derivate betreffen, schlägt Roser folgende abgekürzte Bezeichnungen vor: $C_6H_4(-CH_{2[\alpha]}-CH_{[\beta]}=CH_{[\gamma]}-)$, *Inden*; $C_6H_4(-CH_2-CH_2-CH_2-)$, *Hydrinden*; $C_6H_4(-CO_{[\alpha]}-CH_{[\beta]}=CH_{[\gamma]}-)$, *Indon*; bei den Derivaten bezeichnen die Buchstaben α, β, γ die in den Formeln mit ihnen versehenen Kohlenstoffatome. Auch eine aus Phenylpropiolsäure und Chlor erhaltene *Dichlorzimmtsäure* geht mit concentrirter Schwefelsäure in ein Indenderivat über; ebenso die Monobromzimmtsäure von dem Schmelzpunkt 120°; dagegen verhalten sich die folgenden Körper indifferent gegenüber Schwefelsäure bei gelinder Temperatur, oder sie werden in anderer als der Indenrichtung verändert: *Monobromzimmtsäure* (Schmelzpunkt 130 bis 131°), *Dibromzimmtsäure* (Schmelzpunkt 139°), *Monochlorzimmtsäure* (Schmelzpunkt 140°), *Benzoylessigäther*, *Phenylbrenztraubensäure*, *Benzylmalonsäureäther*, *Hydrozimmtsäure*, *Phenylbernsteinsäure*, *Phenyloxalessigäther*, *Benzalmalon-*

[1]) Ann. Chem. 247, 129. — [2]) JB. f. 1886, 1678; f. 1887, 1487 ff. — [3]) JB. f. 1887, 2119 f. — [4]) Vgl. Roser, JB. f. 1887, 733 f.

säure und *Benzoylbrenztraubensäureäther*; dafs die verschiedenen Halogenderivate der Zimmtsäure sich trotz ihrer gleichartigen Zusammensetzung so verschieden verhalten, wie oben angeführt, wird durch Wislicenus' Theorie[1]) der räumlichen Isomerie nicht vollständig erklärt, wie Roser näher erörtert. Auch Alkohole scheinen sich zu Indenderivaten condensiren zu können. Schliefslich weist Roser auf die Analogien in der Bildung von *Inden*-, *Cumaron*- und *Indol*derivaten hin.

J. W. Brühl[2]) untersuchte *Terpene und deren Abkömmlinge*, indem er speciell ein vergleichendes Studium der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen anstellte. Das Verhalten der Terpene gegen den polarisirten Lichtstrahl läfst sich nicht nur zur Feststellung ihrer Identität und Herkunft benutzen, sondern giebt auch wichtige Aufschlüsse betreffs der Structurverhältnisse. Das Drehungsvermögen läfst sich bei den Terpenen sehr allgemein als qualitatives Merkmal anwenden; da dieselben Terpene aber verschiedene Zahlen für das Drehungsvermögen je nach der Darstellungs- und Reinigungsart liefern, läfst dieses sich nicht als quantitatives Untersuchungsmittel verwenden. Besonders wichtig für chemische Zwecke ist die Molekularrefraction, besonders wenn die Refractionsconstante $\frac{(n^2-1)}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d}$ benutzt wird, worin für n der Brechungsindex für die Fraunhofer'sche Linie C, zusammenfallend mit dem Strahl α des Wasserstofflichtes, eingeführt wird. In einer der Abhandlung beigefügten grofsen Tafel sind alle für die Terpenverbindungen in Betracht kommenden physikalischen Constanten zusammengestellt worden; eine Vergleichung dieser Constanten bestätigt die früher von Gladstone[3]), neuerdings von Wallach betonte Thatsache, dafs in der Terpenreihe keineswegs so viele Isomeriefälle vorkommen als früher angenommen. Eine solche Vergleichung zeigt, dafs mit dem *Citren* (*Limonen*) die Kohlenwasserstoffe aus den Fruchtschalen der *Orangen*, aus *Neroliöl*, aus „*Essence de petit grain*", aus *Cedratöl* und *Bergamotöl*, aus

---

[1]) JB. f. 1886, 35. — [2]) Ber. 1888, 145. — [3]) JB. f. 1864, 545.

bei 175° destillirenden Theil des *Kümmel-*, *Dill-*, *Hollunder-en-* und *Muscatnufsöles* identisch sind; das spec. Gewicht bei schwankt hier nur zwischen 0,844 bis 0,847; der Brechungs-x n_a differirt nur zwischen 1,465 und 1,47 bei 20°; doch zt der Kohlenwasserstoff des *Muscatöles* etwas gröfsere Dichte Brechungsindex, wahrscheinlich weil er ein sauerstoffhaltiges uct enthält; das specifische Brechungsvermögen schwankt nur hen 0,326 und 0,331. Die Existenz eines *Citrentetrabromids* ht für die Anwesenheit zweier Aethylengruppen im *Citren*; ist bisher das Citren nicht aus dem Bromid regenerirt worden ist es demnach nicht abgemacht, dafs bei der Bromirung Isomerisation stattgefunden hat, wie es bei der Verbin- mit 2 Mol. HCl nachgewiesen ist. Die theoretische Molekular-ction stimmt indessen mit der für einen zwei Aethylengrup-enthaltenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}|\overline{=}_2$ (45,00) gut überein beweist, dafs das Citren zwei Aethylengruppen enthält. Eine e Gruppe bilden die mit dem Dipenten identischen Kohlen-erstoffe *Kautschin* (Diisopren), *Isoterebenthen* (aus französi-n Terpentinöl) und *Cascarillaöl*; die physikalischen Eigen-ften dieser Kohlenwasserstoffe stimmen mit einander und mit n des Citrens nahe überein; das optische Drehungsvermögen jedoch bei der Dipentengruppe; diese enthält auch zwei ylengruppen und hat die Saturationsformel $C_{10}H_{16}|\overline{=}_2$. *Iso-n*, aus rechtsdrehendem, russischem Terpentinöl, ähnelt in m physikalischen Verhalten vollkommen dem *Citren*, hat die rationsformel $C_{10}H_{16}|\overline{=}_2$ und ist jedenfalls ein dem Citren stehendes Terpen, wahrscheinlich ein Stellungsisomeres. *inolen* besitzt vermuthlich die Saturationsformel $C_{10}H_{16}|\overline{=}_2$. *stren* enthält seiner Additionsfähigkeit nach wahrscheinlich Aethylengruppen; das gefundene molekulare Brechungs-ögen erreicht aber nicht vollkommen den der Saturations-el $C_{10}H_{16}|\overline{=}_2$ entsprechenden Betrag; es ist daher wahrschein-dafs das Präparat (Gladstone) mit dem isomeren Australen, hes geringeres Refractionsvermögen besitzt, verunreinigt war. spec. Gewicht des Sylvestrens ist nach Atterberg 0,865, end alle anderen bei 175° siedenden Terpene die Bichlor-

hydride bilden, das spec. Gewicht 0,846 besitzen. Die *Pinene*, welche zwischen 155 bis 160° sieden, differiren nur in dem Drehungsvermögen von einander; *Terebenthen* ist linksdrehend, *Australen* rechtsdrehend; mit diesen Pinenen ist die grofse Mehrzahl der zwischen 155 bis 160° siedenden Terpene physikalisch und chemisch isomer; die Dichte ist 0,856 bis 0,863 bei 20°, nur für *Salbei-* und *Petersilienöl* hat man 0,873; der Brechungsindex ist bei 20° 1,462 bis 1,465, bei den letzterwähnten zwei Oelen jedoch etwas höher; das specifische Brechungsvermögen ist 0,319 bis 0,322, demnach etwas niedriger als für *Citren*, *Dipenten* und *Isoterpen*; die Molekularrefraction, circa 43,22, entspricht der Saturationsformel $C_{10}H_{16}\vDash$, und diese Kohlenwasserstoffe enthalten demnach nur eine Aethylengruppe. Mit *Rechtspinen* oder *Australen* sind die Terpene aus *Wermuthöl* und *Münzöl*, mit *Linkspinen* oder Terebenthen die Terpene aus *Thymianöl* und *Anisöl* demnach identisch; das chemische Verhalten dieser Verbindungen ist mit den physikalischen übereinstimmend. *Lauren* und *Menthen* sind von allen vorher erwähnten Terpenen verschieden; ob sie unter einander identisch sind, ist nicht abgemacht; ihr Schmelzpunkt (173 resp. 175°) stimmt mit dem des Citrens u. s. w. überein; die Saturationsformel ist dagegen $C_{10}H_{16}\vDash$ und sie enthalten also nur eine Aethylengruppe; beide sind linksdrehend und haben beinahe denselben Brechungsindex, das specifische und molekulare Brechungsvermögen wie die Pinene; vielleicht besitzen *Phellandren* und *Terpinen* auch die Saturationsformel $C_{10}H_{16}\vDash$, da sie ungeachtet der höheren Siedepunkte (170 und 180°) keine Tetrabromide geben, sondern Verbindungen wie $C_{10}H_{16}(NO, NO_2)$ und $C_{10}H_{15}NOH, ONO)$ liefern. *Camphen* ist je nach dem Ausgangsproducte der Darstellung rechts- oder linksdrehend oder inactiv, besitzt aber sonst gleiche physikalische und chemische Eigenschaften; die Bildung des *labilen* Chlorhydrats, $C_{10}H_{17}Cl$, deutet eine von den anderen Terpenen abweichende Constitution an, und sowohl seine chemischen, als seine physikalischen Eigenschaften berechtigen die Annahme, dafs das Chlorhydrat eine Molekularverbindung ist; aus dem Brechungsvermögen wird geschlossen, dafs das *Camphen* über-

haupt keine Aethylengruppe enthält; auch die Dispersionsverhältnisse stützen diese Ansicht, welche auch durch die Volumverhältnisse bestätigt wird, indem in dem Molekularvolumen von dem Terpen, $C_{10}H_{16}\digamma_2$, zu dem Pinen, $C_{10}H_{16}\digamma$, und von diesem wieder zum Camphen eine Abnahme stattfindet; das Camphen ist demnach wahrscheinlich das erste Glied einer Reihe gesättigter Verbindungen der Formel $(C_n H_{2n+2}) \div 3 H_2$. *Camphenhaltige Pinene* müssen in dem von Gladstone (l. c.) aus Myrthen- und Rosmarinöl gewonnenen, bei 163° siedenden, rechtsdrehenden Kohlenwasserstoffe enthalten sein; die Dichten dieser Producte sind gröfser als bei irgend einem flüssigen Terpen, der Brechungsindex kleiner als die Indices der übrigen Terpene, mit Ausnahme von Lorbeer- und Pfeffermünzterpen. Die Molekularrefraction liegt zwischen denen der Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{16}\digamma$, und der des Camphens. — Die *Sesquiterpene* sind in chemischer Beziehung wenig untersucht; Gladstone hat mehrere ihrer physikalischen Constanten angegeben; Cubeben-, Rosenholz- und Patschuliöl enthalten $C_{15}H_{24}$ in Menge, Nelkenöl enthielt nur wenig davon; der Siedepunkt dieser Sesquiterpene liegt bei 250 bis 260° (Gladstone)[1]; die Dichte und der Brechungsindex sind höher als bei den Terpenen, $C_{10}H_{16}$, das specifische Brechungsvermögen fast gleich dem des Pinens, 0,320 bis 0,323; aus der Molekularrefraction ergiebt sich die gemeinsame Saturationsformel $C_{15}H_{24}\digamma_2$, welche durch das chemische Verhalten des *Cubeben*- und *Patschuli*öles bestätigt wird. Auch den Sesquiterpenen aus den Oelen von *Vetiver*wurzel, *Cascarilla*rinde, *Calmus*wurzel und *Cedern*holze scheint diese Formel zu gebühren; *Sandel*holzöl liefert ein Sesquiterpen von der Saturationsformel $C_{15}H_{24}\digamma$; die von Wallach[2]) in *Ol. Galbani*, *Ol. Cadinum* und *Ol. Sabinum* nachgewiesenen Sesquiterpene sind, wie von Ihm gezeigt, mit demjenigen Kohlenwasserstoff der Cubeben identisch, welcher sich mit 2 Mol. Chlorwasserstoff verbindet; das refractometrische Verhalten einiger Sesquiterpene spricht sowohl für physikalische als Stellungs- und Sättigungsisomerie unter den Sesquiterpenen. — In einem zweiten

[1]) Vgl. Wallach, JB. f. 1887, 715 ff. — [2]) Daselbst, S. 2311.

Abschnitte bespricht **Brühl** die Theorie der Terpene und versucht eine solche zu geben. Dafs die Terpene Abkömmlinge des *p-Cymols* sind, wird durch alle Thatsachen wahrscheinlich gemacht; aus den oben erwähnten physikalischen und chemischen Eigenschaften geht hervor, dafs sie in drei betreffs der Saturation verschiedene Classen einzutheilen sind: a) Terpene mit zwei Aethylenbindungen, b) mit einer Aethylenbindung und c) mit keiner Aethylenbindung. In die erste Gruppe, $C_{10}H_{16}\vDash_2$, gehört *Citren*, *Dipenten*, Flawitzky's *Isoterpen*, *Terpinolen* und *Sylvestren*; wenn die Terpene sechsgliederige, in den Parastellungen durch Propyl und Methyl substituirte Kohlenstoffringe darstellen, sind in dieser Gruppe sieben Isomeren möglich, von welchen vier optisch active und drei inactive Structurisomere sein sollten. Von den näher angegebenen Schematen kommt dem *Citren* die Formel $C_3H_7-C{=}CH-CH_2-C(H, CH_3)-CH{=}CH$ zu (vgl. Goldschmidt)[1]; für das *Dipenten* wird die Formel $CH_2-CH{=}C(CH_3)-CH_2-CH{=}C(C_3H_7)$ als wahrscheinlich angenommen, wie näher in der Originalabhandlung erörtert wird; *Isoterpen* ist entweder mit Citren identisch oder stellungsisomer; im letzteren Falle läfst sich seine Formel $C(H, C_3H_7)-CH_2-CH{=}C(CH_3)-CH{=}CH$ schreiben. *Terpinolen* hat vielleicht die Formel $C_3H_7-C{=}CH-CH{=}C(CH_3)-CH_2-CH_2$, welche einem inactiven Körper zukommt. Für das rechtsdrehende *Sylvestren*, welches ganz eigenthümliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzt, bleiben zwei gleich berechtigte Formeln übrig, welche sich vollständig von denjenigen aller anderen Terpene unterscheiden; entweder $CH_2-CH_2-C(H, CH_3)-CH{=}C{=}C(C_3H_7)$ oder $(C_3H_7, H){=}C-CH_2-CH_2-C(CH_3){=}C{=}CH$. In die zweite Classe, $C_{10}H_{16}\vDash$, mit einer Aethylenbindung ist, wenn man auch hier die Verwandtschaft mit Paracymol annimmt, anstatt der mangelnden Aethylenbindung eine

[1] In der JB. f. 1885, 1145 angeführten Abhandlung; vgl. Ber. 1885, 1729; ferner JB. f. 1887, 1436 (Limonen).

Parabindung anzunehmen, und dann sind drei Isomeriefälle möglich: a) $C_3H_7-C-CH_2-CH_2-C(CH_3)-CH=CH$, b) $CH-CH_2-C(H,CH_3)-CH-CH=C(C_3H_7)$, c) $(C_3H_7,H)=C-CH-CH=C(CH_3)-CH-CH_2$; welche dieser Formeln dem *Australen* und dem *Terebenthen* zukommt, ist noch nicht bestimmbar; vielleicht hört auch das *Pinen* hierher. Das *Phellandren* ist wahrscheinlich mit *Anethol* verwandt und enthält eine olefinische Seitenkette; da Phellandren optisch activ ist, kann seine Formel $(CH_3-CH=CH,H)=C-CH-CH_2-C(H,CH_3)-CH-CH_2$ geschrieben werden, während die Formel $(CH_3-CH=CH)-C-CH_2-CH_2-C(CH_3)-CH_2-CH_2$ für *Terpinen* zu gelten scheint. Da *Lauren* im Lorbeeröl mit *Eugenol* zusammen vorkommt und Eugenol eine Allylverbindung ist, so enthält das *Lauren* wahrscheinlich eine Allylgruppe, und seine Formel kann durch $(CH_2=CH-CH_2)-CH-CH-CH_2-C(CH_3,H)-CH-CH_2$ angegeben werden. In der dritten Classe der Terpene, wo keine Aethylenbindung sich findet, sind nur wenige Isomeriefälle möglich; vielleicht existirt nur ein chemisch charakteristischer Körper dieser Art; das optische active *Camphen* kann durch die Formel $C_3H_7-C-CH-CH_2-C(CH_3)-CH-CH_2$ angegeben werden; das inactive *Camphen* hat vielleicht die folgende $(C_3H_7,H)=C-CH-CH-C(CH_3,H)-CH-CH$. Ueber die Natur der Sesquiterpene ist nur das schon früher Angegebene bekannt, daſs sie der Saturationsformel $C_{15}H_{24}F_2$ meistens entsprechen.

Derselbe[1]) besprach in einer zweiten Mittheilung die *sauerstoffhaltigen Derivate der Terpene*, indem Er auch hier nach früher bekannten chemischen und physikalischen Verhältnissen die Constitution dieser Verbindungen anzugeben versuchte. Für *Menthol*[2]) ergiebt sich die Molekularrefraction 47,52, welche der Saturationsformel $C_{10}H_{20}O'$ nahezu entspricht, welche 47,18 ver-

1) Ber. 1888, 457. — 2) JB. f. 1861, 683 ff.; f. 1863, 540.

langt; dies bestätigt die Annahme von einfach gebundenem Sauerstoff (O') und keiner Aethylenbindung (⊨) in Menthol. Für *Hydromenthen* wurde die Molekularrefraction 45,49, welche der Saturationsformel $C_{10}H_{18}$ ⊨ entspricht, gefunden. — Das *Menthon*[1] kann als Keton des Menthols aufgefafst werden; seine Saturationsformel wäre dann $C_{10}H_{18}O''$; die Molekularrefraction 45,93 stimmt mit dieser Formel überein. — Das *Menthol* wird nach seinem chemischen und physikalischen Verhalten als *hydroxylirtes Hexahydro-p-cymol*, $(C_3H_7, H)=C-CH_2-CHOH-C(H,CH_3)-CH_2-CH_2$ oder als *Hydroborneol* charakterisirt; das *Menthon*, $(C_3H_7, H)=C-CH_2-CO-C(CH_3, H)-CH_2-CH_2$, ist dann *Hydrocampher*; die Stellung des Sauerstoffs ist noch nicht sicher festgestellt worden. — Für das mit Menthon isomere, optisch inactive *Cineol*, $C_{10}H_{18}O$, ist die Molekularrefraction 45,56, welche der Saturationsformel $C_{10}H_{18}O'$ nahezu entspricht; von allen denkbaren Structurformeln ist nur eine dem inactiven Cineol entsprechend, da die übrigen asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten; diese ist $C_3H_7-C-CH_2-CH_2-C(CH_3)-CH_2-CH_2$ (mit —O— Brücke). In dem *Terpin*, $C_{10}H_{20}O_2$, sind, nach seinem chemischen Verhalten zu schliefsen, beide Sauerstoffatome in Hydroxylgruppen enthalten; da es leicht in Dipenten übergeht, und leicht von diesem rückgebildet wird, kann seine Constitution durch die Formel $(C_3H_7, OH)=C-CH_2-CH_2-C(CH_3, OH)-CH_2-CH_2$ angegeben werden. Mit dieser Formel stimmt auch seine Inactivität. *Terpineol*, $C_{10}H_{18}O$, zeigte die Molekularrefraction 46,9, welche der Formel $C_{10}H_{18}O'$⊨ entspricht; da das Terpineol nicht, wie Wallach[2]) angiebt, optisch inactiv ist, sondern ein optisch activer Körper (vgl. Flawitzsky[3]), so wird seine Constitutionsformel durch $CH_2-CH_2-C(CH_3, OH)-CH_2-CH=C(C_3H_7)$ angegeben werden können; diese Formel entspricht allen Thatsachen. — Für den *Aethylencampher* ist die Molekularrefraction 53,11, welche der Saturationsformel $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O''$ entspricht; demnach ist in

[1]) JB. f. 1885, 312. — [2]) JB. f. 1887, 717. — [3]) JB. f. 1879, 567 ff.

dieser Verbindung keine Aethylenbindung enthalten und *Campher* enthält also auch keine solche; mit allen bekannten Thatsachen wird dann die Formel $(C_3H_7)C{-}CH_2{-}CO{-}C(CH_3){-}CH_2{-}CH_2$ für den Campher übereinstimmen, wie näher in der Abhandlung erörtert wird. Auch das *Borneol* ist eine gesättigte Verbindung ohne Aethylenbindung; — dem activen *Bornylchlorid* wird die Formel $C_3H_7{-}C{-}CH_2{-}CHCl{-}C(CH_3){-}CH_2{-}CH_2$, und danach dem activen *Camphen* die Formel $C_3H_7{-}C{-}CH_2{-}CH{-}C(CH_3){-}CH_2{-}CH$ beigelegt. Die mit dem Campher isomeren Verbindungen *Myristicol* und *Absinthol* sind, wie die physikalischen Eigenschaften zeigen, von dem Campher und unter einander verschieden; die Molekularrefraction des Myristicols, 46,42, ist 1,80 gröfser als diejenige des Absinthols, 44,62; die Differenz beträgt nahezu den Refractionswerth einer Aethylenbindung $r'\ulcorner = 1{,}78$; sie entspricht der Saturationsformel $C_{10}H_{16}O'\ulcorner_2$ und das Myristicol kann dann als *hydrirtes p-Cymophenol* betrachtet werden. Die Saturationsformel des *Absinthols* ist wahrscheinlich $C_{10}H_{16}O'\ulcorner$; wahrscheinlich ferner ist diese Verbindung ein Alkohol oder eine dem Cineol ähnliche Substanz. — *Carvacrol* und *Carvol* sind früher erwähnt worden [1]); die erste Verbindung hat die Saturationsformel $C_{10}H_{14}O'\ulcorner_3$ und enthält eine Aethylenbindung mehr und eine Ketongruppe weniger als das Carvol, $C_{10}H_{14}O''\ulcorner_2$. — Das von Poleck und Schiff [2]) näher untersuchte *Safrol* und das von Eijkmann [3]) untersuchte *Shikimol* sind bekanntlich identisch; die Saturationsformel des Safrols wurde zu $C_{10}H_{10}O'_2\ulcorner_4$ bestimmt; am wahrscheinlichsten liefs sich die Constitution durch die Formel $C_3H_5{-}C_6H_3{=}O_2{=}CH_2$ ausdrücken, welche auch durch das Vorkommen von *Eugenol* zusammen mit *Shikimol* und das chemische Verhalten des letzten Körpers bestätigt wird; das *Safrol* ist offenbar ein Oxydationsproduct des *Eugenols*, von dem es sich nur durch ein Minus von H_2 unterscheidet.

---

[1]) H. Goldschmidt, JB. f. 1887, 1434 f. — [2]) JB. f. 1884, 1468, 1469. — [3]) JB. f. 1886, 1249.

O. Wallach [1]) wendete gegen Brühl's [2]) Mittheilungen ein, dafs nicht eigene Beobachtungen, sondern ältere Angaben anderer Chemiker, welche nicht mit chemisch reinen Substanzen arbeiteten, für Dessen Constitutionsbestimmungen zu Grunde gelegt worden, und dafs verschiedene für die Theorie weniger günstige Beobachtungen unberücksichtigt geblieben seien. Wallach untersuchte daher im Verein mit C. Pulfrich mit Hülfe von Dessem *Refractometer* einige *Terpenderivate*, welche rein dargestellt waren. — Reines *Cineol*, $C_{10}H_{18}O$, zeigte den Siedepunkt 176° und das spec. Gewicht 0,9267 bei 20°, während Kannonikoff und Gladstone 0,9160 bei 20° und 0,9207 bei 21,5° für Cajeputol fanden; demnach war dieses Cajeputol nicht reines Cineol. — Das reine Cineol zeigte den Brechungsexponent $n_c = 1,45590$. Für *Terpineol* wurde der Siedepunkt 218°, das spec. Gewicht 0,9357 (20°) und $n_c = 1,48084$ gefunden, jedoch sind die Resultate der leichten Veränderlichkeit des Terpineols wegen nicht völlig zuverlässig. — *Dipenten* wurde aus dem Dichlorid (je 40 g) durch Erhitzen mit Anilin (40 g) und Alkohol (10 ccm) am Rückflufskühler erhalten und dann mit Wasserdampf destillirt; nach dem Schütteln des Destillates mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und Destillation mit Wasserdampf wurden die zuerst überdestillirenden Antheile mit festem Kali getrocknet, und dann durch Destillation in einem mit Linnemann's Dephlegmator versehenen Apparat von höher siedenden Antheilen getrennt. Das Product siedete bei 178°, war inactiv und hatte bei 20° das spec. Gewicht 0,845 und $n_c = 1,47308$; das von Brühl erwähnte Dipenten war somit nicht rein. — *Sylvestren* siedet bei 176 bis 177°, hat bei 16° das spec. Gewicht 0,8510, also bei 20° circa 0,8470, $n_c = 1,47468$. Brühl bezieht sich auf ein Präparat von Gladstone, welches das spec. Gewicht 0,8658 hatte und kaum mehr als 50 Proc. Sylvestren enthalten haben dürfte. — Die hier neu bestimmten Zahlen stimmen besser mit der Theorie als die alten und zeigen, dafs die reinen Verbindungen der Terpenreihe wirklich Brühl's Regel folgen, wenn man Molekular-

---

[1]) Ann. Chem. 245, 191. — [2]) Vorige Abhandlung.

refraction etc. berechnet. Wallach zeigte weiter, dafs in einigen Fällen bei Brühl's Berechnungen die Fehler einander aufgehoben haben; Er kritisirte Brühl's Versuche, auf physikalischem Wege die Terpene zu classificiren, und zeigte, dafs dies unmöglich ist, wenn nicht zuvor durch die chemische Untersuchung die Einheitlichkeit der Verbindungen erledigt worden ist. Er hat durch Vermischen von *Pomeranzenschalenöl* mit 10 Proc. *Cineol* und Bestimmung der physikalischen Constanten der Mischung gezeigt, dafs dieses unreine Product Zahlen liefert, die mit denen von Brühl für Citren angegebenen sehr gut übereinstimmen; man sieht daraus, dafs die physikalischen Methoden scheinbar ganz befriedigende Resultate liefern können, selbst wenn die Kohlenwasserstoffe 10 bis 20 Proc. Fremdkörper enthalten; gerade bezüglich der Identificirung und in vielen Fällen auch für die Vergleichung der in den ätherischen Oelen enthaltenen Terpene leisten uns die physikalischen Constanten bisher wenig oder gar nichts. Schliefslich wirft Wallach Brühl vor, dafs in dem zweiten Theil seiner Arbeit, welcher die Constitution der Terpene behandelt, wesentlich nichts Anderes enthalten sei, als was schon H. Goldschmidt [1]) und Wallach [2]) früher angeführt haben; nur ein einziger Punkt in Brühl's Betrachtungen kann als neu gelten, nämlich der Hinweis darauf, dafs dem Camphen keine Aethylenbindung zukomme; ob diese Ansicht jedoch auch aus dem chemischen Verhalten des Camphens gewonnen werden kann, wird bezweifelt; eine Bestimmung des Brechungsexponenten des *Camphens* lieferte $n_c = 1,4555$ und als Molekularrefraction 43,45, während Brühl für Kohlenwasserstoffe ohne Aethylenbindung 41,44 und für die mit einer Aethylenbindung 43,22 berechnet; danach käme indefs dem Camphen eine Aethylenbindung zu; jedoch war die angeführte Bestimmung eine vorläufige und vielleicht mit Beobachtungsfehler behaftete.

O. Wallach [3]) veröffentlichte sodann weitere Untersuchungen zur *Kenntnifs der Terpene.* — Das in einer früheren Abhandlung [4]) erwähnte Maissen'sche [5]) Nitrosat, $C_{10}H_{17}ClN_2O_4$, liefs sich nicht

[1]) JB. f. 1885, 1145; f. 1887, 1434 ff. — [2]) JB. f. 1887, 715 ff.; 2311. — [3]) Ann. Chem. 245, 241; vgl. JB. f. 1887, 715. — [4]) JB. f. 1887, 720. — [5]) JB. f. 1883, 570 f.

aus dem von Limonen gewonnenen Chlorid, $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzpunkt 50°), durch Einwirkung von Amylnitrit und Salpetersäure bilden; auch bei der Anwendung von terpinreichen Producten für die Reaction wurde das Nitrosat nicht erhalten; daher wird angenommen, dafs beim Einleiten von Salzsäure in Limonen, nach Maissen's Verfahren, aufser den bekannten Umwandlungsproducten eine bisher nicht bekannte Verbindung, $C_{10}H_{17}Cl$, sich bilden müsse, dem eine entsprechende Additionsfähigkeit für N_2O_4, wie etwa dem Amylen, zukommt; Amylen (11 ccm), Amylnitrit (16 ccm) und Eisessig (20 ccm) liefern, nach Abkühlen in einer Kältemischung, mit roher Salpetersäure (12 ccm) vom spec. Gewicht 1,395, in kleinen Portionen eingetragen, einen Krystallbrei von *Amylnitrosat* in sehr günstiger Ausbeute; in diesem Nitrosat ist ohne Zweifel der Rest ONO_2 enthalten, und dieser kann auch durch Chlor ersetzt werden, wenn man bei der Reaction Salzsäure anstatt Salpetersäure verwendet. Die von Tilden [1]) beschriebenen Verbindungen von *Terpenen* mit *Nitrosylchlorid* lassen sich in wenigen Augenblicken erhalten, wenn man ein kalt gehaltenes Gemisch von Terpen und Amylnitrit mit concentrirter Salzsäure durchschüttelt und dann etwas Alkohol (oder bisweilen Eisessig) hinzufügt. Auf analoge Weise wird aus *Amylen* (11 ccm), Amylennitrit (16 ccm) und rauchender Salzsäure sogleich die von Tönnies [2]) erhaltene Amylenverbindung erhalten; auch andere ungesättigte Verbindungen liefern auf diese Art entsprechende *Nitrosylverbindungen*, und die Versuche mit Terpenen führten zur Entdeckung einer ganzen Reihe neuer Verbindungen. — Entsprechende *Nitrosylbromid*verbindungen werden mit Bromwasserstoffsäure dargestellt; die *Amylenverbindung*, $C_5H_{10}NOBr$, schmilzt bei 65 bis 66°. — Das oben erwähnte hypothetische Chlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, gelang es zu isoliren, indem das salzsäurehaltige *Limonen*, im Vacuum fractionirt, unter 11 mm Druck eine bei 90 bis 92° siedende Flüssigkeit von dieser Zusammensetzung lieferte; diese gab mit Amylnitrit und Salpetersäure glatt das Maissen'sche Nitrosat, welches demnach als ein Hydrochlornitrosat aufzufassen ist. Durch

[1]) JB. f. 1874, 214; f. 1875, 390; f. 1877, 427; f. 1878, 979; f. 1879, 396. — [2]) JB. f. 1879, 319.

Erhitzen von *Dipentendichlorid* für sich oder mit Alkohol, entsteht stets, neben Dipenten und Terpinen, ein *Monochlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$, welches auf erwähnte Weise ein Hydrochlornitrosat liefert; ein Monochlorid entsteht auch bei der Umsetzung des Dichlorids mit Anilin, und Limonen (1 Mol.) liefert mit wässeriger, rauchender Salzsäure sehr reichliche Mengen des erwähnten Monochlorhydrats. — *Pinen-Nitrosochlorid*, $C_{10}H_{16}.NOCl$, wurde aus Pinen (14 ccm), Amylnitrit (20 ccm) und Eisessig (20 ccm) bereitet, indem zu je 6 ccm dieser abgekühlten Mischung, in kleinen Portionen unter Umschütteln, 3 ccm einer Mischung gleicher Volumina roher (32 Proc. haltiger) Salzsäure und Eisessig zugefügt wird; zwischen jedem Zusatz entsteht eine blaue Färbung, die bei den nächsten Zusätzen von Säure verschwinden soll; das erhaltene weifse Krystallpulver wird durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Methylalkohol gereinigt und kann dann aus reinem Benzol umkrystallisirt werden. Schmelzpunkt 103°. Mit alkoholischem Kali entsteht daraus Tilden's „Nitrosoterpen", das bei 131° schmilzt. *Pinen-Nitrosobromid*, $C_{10}H_{16}.NOBr$, wird aus Terpentinöl (14 ccm), Amylnitrit (20 ccm) und Aethylalkohol (20 ccm) durch allmählichen Zusatz von 7 ccm 60 procentiger und mit 10 ccm Alkohol verdünnter Bromwasserstoffsäure dargestellt. Es ist dem Chlorid ähnlich und schmilzt bei 91 bis 92°. — Das Chlorid liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Piperidin *Pinen-Nitrolpiperidin*, $C_{10}H_{16}NO-NC_5H_{10}$, vom Schmelzpunkt 118 bis 119°, welches nach Zusatz von Wasser krystallinisch ausfällt; die ätherische Lösung giebt mit Salzsäuregas das in Wasser schwer lösliche *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{16}NO-NC_5H_{10}.HCl$. Andere Basen, z. B. Diäthylamin, bilden dagegen das *Nitrosat*, $C_{10}H_{15}NO$, unter Abspaltung von Salzsäure, wenn sie mit dem Nitrosochlorid erhitzt werden. *Camphen* lieferte keine Verbindung mit Nitrosylchlorid. Das früher von Tilden[1]) dargestellte, rechtsdrehende *Limonen-Nitrosochlorid* entsteht glatt beim Schütteln von gleichen Molekülen Limonen und Amylnitrit mit rauchender Salzsäure unter Abkühlen und Zusatz von Alkohol oder Eisessig; Schmelz-

---

1) JB. f. 1877, 427.

punkt 103°. Mit alkoholischem Kali, Zusatz von Wasser und Extraction mit Aether entsteht daraus linksdrehendes *Carvoxim*, während Carvoxim aus Carvol rechtsdrehend ist. *Limonen-Nitrosochlorid-Hydrochlorid*, $C_{10}H_{16}H.NOCl.HCl$, entsteht, wenn Limonen und Amylnitrit oder Limonen-Nitrosylchlorid in eisessigsaurer Lösung in überschüssigem mit Salzsäure gesättigtem Eisessig vermischt werden vom Schmelzpunkt 113 bis 114°; beim Erhitzen mit Methylalkohol wird Salzsäure abgespalten. — *Limonen-Nitrosobromid*, $C_{10}H_{16}NOBr$, ist dem Chlorid ähnlich und schmilzt bei 90,5° unter Zersetzung. — *Limonen-Nitrosat*, $C_{10}H_{16}NO(ONO_2)$, scheint zu existiren, wurde aber nicht rein erhalten. — *Limonenmonochlorhydrat*, $C_{10}H_{17}Cl$, ist oben erwähnt; es wird am besten durch Vermischen von 100 ccm Limonen mit einer Mischung von 100 ccm rauchender Salzsäure (38 Proc.) und 100 ccm Eisessig, Erhitzen während einer Stunde auf 70°, Eingiefsen in Wasser, Trocknen des ausgeschiedenen Oeles mit Kali und Destillation im Vacuum erhalten. Sein spec. Gewicht ist 0,98, der Brechungsexponent n_c = 1,4789 (Pulfrich), die Molekularrefraction 49,86 (berechnet 50,28). Das untersuchte Product war nicht völlig rein. Der Siedepunkt (90°) wurde durch Aufbewahren erhöht. Mit Chlor- oder Bromwasserstoff in Eisessiglösung vereinigt die Verbindung sich direct; Brom wird von dem gelösten Monochlorid unter Entfärbung aufgenommen. — *Hydrochlorlimonen-Nitrosat*, $C_{10}H_{17}Cl-NO(ONO_2)$, wird durch Vermischen von gleichen Molekülen Limonenmonochlorid und Amylnitrit und Zusatz von 1 Mol. 60procentiger Salpetersäure erhalten; Zusatz von Alkohol vermehrt die Ausbeute. Die Verbindung ist krystallinisch und schmilzt bei 108 bis 109°. — *Hydrochlorlimonen-Nitrosochlorid*, $C_{10}H_{17}Cl.NOCl$, wird analog dem Limonen-Nitrosochlorid bereitet; auch wird es mit gutem Resultat dargestellt, indem man 25 ccm einer fünf- bis sechsprocentigen Lösung von Salzsäure in Eisessig, in kleinen Partien unter Abkühlung in ein Gemisch von 5 ccm $C_{10}H_{17}Cl$, 10 ccm Methylalkohol und 7,5 ccm Amylnitrit bringt, derart, dafs die dabei auftretende blaugrüne Färbung zwischen jedem Zusatz der Säure verschwindet; man versetzt mit Wasser bis zur Trübung, läfst stehen und saugt dann den Niederschlag ab, welcher in

Chloroform gelöst und wieder mit Methylalkohol gefällt wird. Der Schmelzpunkt, 109°, ist übereinstimmend mit dem des Nitrosats; analoge Substanzen zeigen in dieser Gruppe überhaupt betreffs ihres Schmelzpunktes grofse Uebereinstimmung. Bezüglich ihrer Umsetzungsfähigkeit verhält die Verbindung sich wie das zugehörige Nitrosat. *Hydrochlor-Limonen-Nitrolanilid*, $C_{10}H_{17}Cl.NO-NHC_6H_5$, wird durch Uebergiefsen von dem Nitrosat (13 g) mit Anilin (9 g) und Alkohol (40 ccm), nach Erwärmen und Ausgiefsen des Reactionsproductes, in einer Schale schön krystallinisch erhalten; die Substanz krystallisirt aus Alkohol mit Krystallalkohol, den sie langsam im Exsiccator verliert. Ihr Schmelzpunkt ist 135 bis 136°; durch alkoholisches Kali liefert sie eine chlorfreie Verbindung. — Dasselbe Anilid wird durch Kochen von Hydrochlor-Limonen-Nitrosochlorid mit Anilin und Alkohol erhalten. — *Hydrochlor-Limonen-Nitrol-p-toluidid*, $C_{10}H_{17}Cl.NO-NHC_6H_4CH_3$, wird analog dem Anilid aus p-Toluidin erhalten; es zeigt schöne octaëdrische, bei 135° schmelzende Krystalle, welche 1 Mol. Aethylalkohol enthalten, welches beim Liegen allmählich verdunstet, indem sich gleichzeitig der Schmelzpunkt erhöht; durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther wird die Verbindung alkoholfrei und schmilzt nun bei 145 bis 146°. — Nach dem Erhitzen von *Hydrochlor-Limonen-Nitrosat* (13 g) mit *Dimethylanilin* (6 g) und Alkohol (50 ccm) bis zur Lösung des Nitrosats schieden sich während des Erkaltens prachtvolle Krystalle, $C_{10}H_{16}HClNO(OC_2H_5)$, aus, vom Schmelzpunkt 114 bis 115°; mit Methylalkohol wird eine analoge *Methylverbindung*, $C_{10}H_{17}Cl.NO(OCH_3)$, in prismatischen, bei 139° schmelzenden Krystallen erhalten. Sämmtliche aus dem Chlornitrosat dargestellten Verbindungen geben beim Kochen mit alkoholischem Kali chlorfreie Verbindungen, indem Salzsäure abgegeben wird. — *Dipentennitrosochlorid* wird durch Schütteln eines abgekühlten Gemenges von reinem Dipenten (6 ccm), Methylalkohol (6 ccm) und Amylnitrit (9 ccm) mit rauchender Salzsäure (7 ccm), welche in kleinen Portionen zugesetzt wird, und Zusatz von etwas Eisessig erhalten; die Krystalle werden in wenig Chloroform gelöst und die Lösung mit Methylalkohol gefällt, eventuell aus diesem Alkohol um-

krystallisirt. Der Körper schmilzt bei 101 bis 102°, ist optisch inactiv im Gegensatz zu der Limonenverbindung; mit alkoholischem Kali entsteht daraus eine mit dem *Carvoxim* isomere Verbindung, $C_{10}H_{15}NO$, welche unlöslich in Natronlauge und löslich in Säuren ist, sowie aus sauren Lösungen durch Wasser gefällt wird; aus heifsem Alkohol krystallisirt sie schön. Der Schmelzpunkt liegt bei 92 bis 93°; beim anhaltenden Kochen mit verdünnten Säuren wird sie zersetzt unter carvolähnlichem Geruch. *Dipentennitrolpiperidin*, $C_{10}H_{16}NO-NC_5H_{10}$, aus dem Nitrosochlorid mit Piperidinlösungen durch Erwärmen erhalten, bildet, aus Alkohol krystallisirt, farblose, bei 153 bis 154° schmelzende Nadeln. *Dipentennitrosat*, $C_{10}H_{16}-NO(ONO_2)$, wird aus Dipenten (5 g), Amylnitrit (4 g) und Eisessig (2 ccm) dargestellt, wenn zu dieser abgekühlten Mischung, unter kräftigem Umschütteln, 3,5 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1,395) zugefügt wird; nach einiger Zeit wird so viel Alkohol hinzugefügt, dafs eine klare Lösung entsteht, und dann einige Tropfen Wasser bis zur Trübung; nach Stehen in Kältemischung werden die gebildeten Krystalle abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus äufserst wenig Benzol, durch Anblasung eines Luftstromes, umkrystallisirt. Rautenförmige, bei 84° unter Zersetzung schmelzende Blättchen; mit Piperidin erhitzt, liefert diese Verbindung die oben erwähnte Piperidinverbindung, mit alkoholischem Kali die bei 93° schmelzende Nitrosoverbindung; mit HCl in Essigsäure, entsteht ein Additionsproduct. — *Sylvestren-Nitrosochlorid*, $C_{10}H_{16}.NOCl$, aus Sylvestren, Amylnitrit und Salzsäure als Oel erhalten, krystallisirt bald beim Zusatz von Alkohol; sehr leicht in Chloroform löslich; der Schmelzpunkt ist 106 bis 107°. — Mit Piperidin entsteht ein Nitrolamin; auch ein Sylvestrennitrosat scheint zu existiren. Bisher ist aus *Terpinen* kein Nitrosochlorid gewonnen. — *Terpinen-Benzoyl-Isonitrosit*, $C_{10}H_{15}(ONO).NO(COC_6H_5)$, wird aus Terpinen-Nitrosit (30 g) und trockenem Aether (300 ccm) durch Zusatz von Benzoylchlorid (20 g) und Stehen, sowie danach Verdunsten des Aethers, in farblosen, bei 77 bis 78° schmelzenden Tafeln erhalten; Wallach hegt die Ansicht, dafs bei der Darstellung die Nitrosogruppe des Nitrosats in eine Isonitrosogruppe

übergangen ist, und begründet die Meinung, dafs die Nitrosoverbindung wirklich eine Nitroso- und keine Isonitrosogruppe enthält, durch das Verhalten der Verbindung gegenüber Alkalien und Säuren. — Schliefslich machte Er einige Bemerkungen zu Brühl's Structurformeln für Limonennitrosochlorid und dem Uebergang in Carvoxim, welchen Er als unhaltbar bezeichnet.

Derselbe [1]) hat weitere Beiträge zur Kenntnifs der *Terpene* und der *ätherischen Oele* geliefert; die Fichtennadelöle enthalten, wie früher nachgewiesen, ein *Limonen* [2]); dies ist jedoch nicht die gewöhnliche rechtsdrehende Modification, sondern ein damit physikalisch isomeres *Links-Limonen*, welches sich in der zwischen 170 und 180° siedenden Fraction der Oele findet, während als Hauptbestandtheil das bei circa 160° siedende *Links-Pinen* fungirt. — Das gereinigte Links-Limonen siedet bei 175 bis 176°, besitzt das spec. Gewicht 0,846 bei 20°, und $[\alpha]_D$ = circa $-105°$ (in alkoholischer Lösung); der Brechungsexponent ist $n_D = 1,47459$ (20°); die Molekularrefraction $\frac{(n^2-1)p}{(n^2-2)d} = 45,23$. — Links-Limonen, mit dem vierfachen Volum Eisessig verdünnt, liefert, wenn ihm unter Abkühlen Brom zugetröpfelt und dann der Eisessig langsam verdampft wird, ein nach Umkrystallisation aus Essigäther bei 104° schmelzendes *Tetrabromid*, welches dem früher (l. c.) beschriebenen Limonentetrabromid sehr ähnlich ist und auch wie dieses rhombisch-hemiëdrisch krystallisirt; während aber die Winkel übereinstimmen, ist ihr Charakter entgegengesetzt; dem entsprechend sind auch die Lösungen des neuen Limonentetrabromids linksdrehend, während die früher untersuchten Limonentetrabromide rechtsdrehend waren; auch liefert das Links-Limonen mit Amylnitrit und Salzsäure ein linksdrehendes *Nitrosochlorid*, $C_{10}H_{16}NOCl$, $[\alpha]_D = -273,4°$, während für Rechts-Limonennitrosochlorid $[\alpha]_D = +304,05°$ ist. Da zur Bestimmung von $[\alpha]_D$ Lösungen verschiedene Concentrationen angewandt wurden, und die Nitrosochloride schwer rein zu erhalten sind, so zeigt auch das optische Verhalten, dafs Rechts- und Links-Limonen zu-

---

[1]) Ann. Chem. 246, 221. — [2]) JB. f. 1885, 698.

sammengehörige, chemisch identische, aber physikalisch isomere Kohlenwasserstoffe sind. — Mit Hülfe von Links-Limonen ist die Synthese von *Pinen* und von Pinenderivaten gelungen. Werden gleiche Mengen Rechts- und Links-Limonen vermischt, so entsteht nicht inactives Limonen, sondern *Dipenten* (S. 886), dessen Verbindungen von denen des Limonens sehr abweichen, daher man auch früher das Dipenten als eigenartigen Kohlenwasserstoff anzusehen genöthigt war; ebenso liefert eine Mischung von + und — Limonen zu gleichen Theilen, oder eine Mischung von concentrirten Lösungen des Rechts- und Links-Limonentetrabromids in gleicher Gewichtsmenge das *Dipententetrabromid* vom Schmelzpunkt 124 bis 125°; andere Dipentenverbindungen lassen sich auf analoge Weise darstellen. Das früher erwähnte *Rechts-Carvoxim* aus Carvol, für welches $[\alpha]_D = +39{,}71^0$ und das *Links-Carvoxim* aus Rechts-Limonen, für welches $[\alpha]_D = -39{,}34^0$ gefunden wurden, liefern, in gleicher Gewichtsmenge vermischt, *Nitrosodipenten*, welches bei 93° schmilzt und inactiv ist; entzieht man dem stark linksdrehenden Limonennitrosochlorid Salzsäure durch Erwärmen mit alkoholischem Kali, so entsteht ein bei 72° schmelzendes, rechtsdrehendes Carvoxim. — Das *Isonitrosodipenten* kann man demnach auch als *inactives Carvoxim* bezeichnen; es ist in Lösungsmitteln schwerer löslich als die activen Carvoxime, doch nicht wie früher angegeben, unlöslich in Natronlauge, denn beim Erwärmen damit löst sich die Verbindung und krystallisirt beim Erkalten wieder aus, hält sich aber in Lösung, wenn man ziemlich stark verdünnt; aus dieser Lösung wird sie durch Aether ausgeschüttelt. Es läfst sich erwarten, dafs man, ebenso wie man Links- und Rechtsweinsäure und Traubensäure kennt, auch eine grofse Reihe von je drei physikalisch isomeren Verbindungen der Limonenreihe gewinnen kann; vielleicht werden auch Verbindungen, die der inactiven Weinsäure entsprechen, entdeckt werden; der früher gemachte Versuch, die abweichenden Eigenschaften des + Limonens und des Dipentens aus dem Bestehen einer Bindungsisomerie zu erklären, sowie die von Brühl (S. 882) gegebene Structurformel für das Dipenten sind somit jetzt ohne Bedeutung. — Molekulargewichtsbestimmungen

nach Raoult [1]) zeigten, dafs das *Isonitrosodipenten* und das *Rechts-Carvoxim* dieselbe Molekulargröfse besitzen; die inactive Verbindung hat demnach nicht, wie bei der Traubensäure, das doppelte Molekül der activen; wie man die vorliegenden Isomerieverhältnisse erklären mufs, ist im Augenblicke nicht ausgemacht. — Während das Limonen leicht inactiv wird, bewahrt das *Sylvestren* bei allen Angriffen seine positive Activität, eine Verschiedenheit, welche in der eigenthümlichen Weise der Atombindung begründet sein mufs; dagegen besitzt das *Phellandren* einen sehr veränderlichen Charakter. Bisher war nur eine rechtsdrehende Modification dieser Verbindung bekannt, Wallach hat jetzt im australischen Eucalyptusöl ein *Links-Phellandren* gefunden; das Rechts-Phellandren liefert ein linksdrehendes Nitrit, das Links-Phellandren ein rechtsdrehendes; sonst sind beide Nitrite einander ganz ähnlich; demnach findet hier eine ähnliche Umkehr in der Drehung statt, wie beim Uebergang von Limonen in Carvoxim. Werden gleiche Gewichtsmengen des + und — *Phellandrennitrits* in Lösung gebracht und die Lösungen vermischt, so entsteht eine *inactive* Substanz, deren Eigenschaften sonst vollständig mit denen der activen Modificationen übereinstimmen. — An vorstehende Untersuchungen knüpfte Derselbe dann eine Reihe allgemeiner Betrachtungen, welche hier nicht wiedergegeben werden können.

Derselbe und E. Gildemeister [2]) berichteten über neue *Oxydations*versuche innerhalb der Terpenreihe; da die *Terpene* und ihre sauerstoffhaltigen Derivate durch Säuren sehr schnell verändert werden, so muss man die Oxydation dieser Verbindungen in alkalischer Flüssigkeit vornehmen, wenn man die wahren Oxydationsproducte erhalten will. Man oxydirt daher mit Kaliumpermanganat [3]), welches früher nicht für diesen Zweck systematisch in Anwendung gebracht worden ist; gegenüber Permanganat verhalten sich die Terpene sehr verschieden; *Limonen*, *Phellandren*, *Dipenten*, Dipentendichlorhydrat, sowie

---

[1]) JB. f. 1882, 102. — [2]) Ann. Chem. 246, 265. — [3]) Vgl. Grosser, JB. f. 1881, 1026.

namentlich *Terpinhydrat* und *Terpineol* werden mit eminenter Schnelligkeit angegriffen. *Sylvestren*derivate sind widerstandsfähiger, *Pinen* und *Cineol* werden langsamer verändert. Das letztere liefert dabei eine vorzüglich krystallisirende Säure, *Cineolsäure*, $C_{10}H_{16}O_5$, welche durch circa neunstündiges Digeriren von Cineol (6 ccm) mit einer Lösung von Kaliumpermanganat (30 g) in Wasser (450 g) bei 100° im Wasserbade erhalten wird. Aus den gesammelten Producten von mehreren solchen Präparationen wurde das unangegriffene Cineol mit Wasserdampf abgetrieben, die Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat zur Trockene verdampft und der gepulverte Rückstand mit Alkohol ausgezogen; die alkoholische Lösung liefert das *Kaliumsalz* der Cineolsäure als hygroskopische, krystallinische Masse; aus der wässerigen Lösung dieses Salzes wird Cineolsäure durch mässig verdünnte Schwefelsäure gefällt und dann durch Lösen in Aether, und schliessliche Krystallisation aus Wasser gereinigt. Bei dem Oxydationsprocesse werden zugleich Kaliumcarbonat, -oxalat und -acetat gebildet. *Cineolsäure* bildet grosse, farblose Krystalle, schmilzt bei 196 bis 197° unter Zersetzung und löst sich in 15 Thln. Wasser bei 100° sowie 70 Thln. bei 15°; sie ist leichter in Alkohol und weniger in Chloroform löslich. — Die Ausbeute an Cineolsäure ist 45 Proc. des angewandten Cineols. — *Cineolsaures Calcium*, $C_{10}H_{14}O_5Ca . 4H_2O$, aus wässeriger Cineolsäure und Calciumcarbonat erhalten, scheidet sich beim Kochen der Lösung krystallinisch aus, ist in kochendem Wasser unlöslich, geht aber beim Stehen mit viel kaltem Wasser wieder in Lösung. — *Cineolsaures Silber*, $C_{10}H_{14}O_5Ag_2 . H_2O$, aus concentrirten Lösungen von dem Ammonsalz und von Silbernitrat gefällt, färbt sich am Licht und bei höherer Temperatur röthlichbraun und ist nicht krystallinisch. — *Cineolsäure-Aethyläther*, $C_8H_{14}O(CO_2C_2H_5)_2$, durch Lösen der Säure (5 g) in warmem Alkohol (10 ccm), Sättigung mit Salzsäure, mehrtägiges Stehen, Ausgiessen in Wasser, Neutralisation mit Alkali und Ausschütteln mit Aether gewonnen, nach Verdunsten des Aethers über Potasche getrocknet und im Vacuum destillirt, bildet eine bei 155° (12 mm) siedende, farblose Flüssigkeit. — Beim Erhitzen oberhalb ihres Schmelzpunktes

zerfällt *Cineolsäure* in Wasser, Kohlensäure etc. und ein ölförmiges Gemisch; dies enthält eine wahrscheinlich neun Kohlenstoffatome enthaltende Säure, welche durch Kaliumpermanganat wesentlich zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt wurde. — Cloëz [1]) hat früher aus Eucalyptusöl und Salpetersäure eine Säure dargestellt, welche vielleicht mit *Cineolsäure* identisch gewesen ist. Dieselbe *Cineolsäure* läfst sich aus anderen cineolhaltigen Körpern erhalten, z. B. von dem bei 175 bis 177° siedenden Antheil des *Cajeputöls*, des *Oleum Cinae*, weiter aus *Terpineol*, *Terpinhydrat* u. s. w. Bezüglich der Zusammensetzung und der Eigenschaften ist Cineolsäure der Camphersäure ähnlich. — Ueber *Eucalyptusöle* wird bemerkt, dafs die Oele aus Pflanzengattungen, welche einander sehr nahe stehen, z. B. Eucalyptusöle aus verschiedenen Eucalyptusarten, oft sehr von einander abweichen, während Artemisia cinae und Eucalyptus globulus, die nicht verwandt sind, dasselbe Cineol produciren. Im *australischen Eucalyptusöl* aus *Eucalyptus Amygdalina* ist Cineol und *Links-Phellandren* enthalten, im Oel von *Eucalyptus globulus* dagegen, ausser Cineol, *Rechts-Pinen* (*Eucalypten*). Aus dem australischen Eucalyptusöl wurde das Cineol am besten als *Bromwasserstoffverbindung* [2]) (aus der bei 175 bis 177° siedenden Fraction) ausgeschieden. Diese Verbindung ist seiner Schwerlöslichkeit wegen für den *Nachweis des Cineols* besonders geeignet; es gelang, im *Limonen*, welches mit einprocentigem Cineol versetzt war, das letzte mit Deutlichkeit nachzuweisen, wenn in die *trockene*, gut abgekühlte Auflösung des Gemenges in Petroläther einige Blasen Bromwasserstoff eingeleitet wurden. Das *Links-Phellandren* wurde durch Ueberführung in das *Nitrit*, $C_{10}H_{16}N_2O_3$, charakterisirt; der genannte Kohlenwasserstoff ist mit dem von Pesci [3]) im Oel von Phellandrium aquaticum aufgefundenen physikalisch isomer.

William A. Tilden [4]) besprach die *Constitution der Terpene und des Benzols*. Der von Oppenheim [5]) zuerst geäufserten,

---

[1]) JB. f. 1870, 587 f. — [2]) JB. f. 1884, 543; f. 1885, 693; vgl. Hell und Ritter, JB. f. 1884, 1469. — [3]) JB. f. 1883, 1424; f. 1884, 547; vgl. f. 1887, 720. — [4]) Chem. Soc. J. 53, 879. — [5]) JB. f. 1872, 367 f.

von Kekulé[1]) später gestützten und allgemein adoptirten Ansicht, dafs Terpentinöl ein Hydrür des *p-Cymols* ist, kann Tilden nicht beitreten; er meint, dafs die Terpene nicht als Benzolderivate constituirt sind. Der Bildung der Cymolderivate bei der Zersetzung von Terpenen darf man nicht zu viel Bedeutung beilegen, denn die Ausbeute an diesem Derivate ist weit unter der theoretischen, und man kann umgekehrt nicht Cymol in Terpene verwandeln; weiter sind die bekannten Hydrüre der Benzolreihe von den Terpenen sehr verschieden; die Hypothese giebt nur für drei Dihydrüre, wenn die Propylgruppe derselben normal ist, oder für sechs solche, wenn Isopropyl angenommen wird, Rechenschaft; doch sind weit mehr Terpene bekannt. Die Menge von *p-Toluylsäure*, welche bei der Oxydation von verschiedenen Terpenen, von Cymol und von Paraxylol mit verdünnter Salpetersäure entstand, zeigte bei den Versuchen Tilden's, dafs die natürlichen Terpene nur unbedeutende Mengen von dieser Säure lieferten (100 Thle. *Australen* gaben 1,2, 100 Thle. *Terebenthen* 1,9 und 100 Thle. *Hesperiden* 0 Thl. Paratoluylsäure), während *Cymol* und *p-Xylol* 73 bis 80 Proc. lieferten; durch Oxydation mit Chromsäure gaben 17 g Cymol 7 g Terephtalsäure, während Australen nur Spuren dieser Säuren lieferte. Die charakteristischen Eigenschaften der Terpene stimmen in vielen Richtungen mit denen der Olefine überein, nicht aber mit denen der Benzolkohlenwasserstoffe; von den Chlor- oder Bromwasserstoffverbindungen der Terpene wird nie das ursprüngliche Terpen zurückgebildet, sondern ein damit isomeres; werden die Terpene bis auf 400 bis 500° erhitzt, so wird *Penten*, C_5H_8, gebildet, welches wieder in *Dipenten*, $C_{10}H_{16}$, umgewandelt werden kann. Die Relation zwischen diesen Verbindungen ist der zwischen *Amylen* und *Diamylen* genau ähnlich; zudem ist der Factor 5 in der Anzahl von Kohlenstoffatomen der Terpene, C_5H_8, $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$ u. s. w., bemerkbar. Um die Sättigungscapacität der Terpene gegenüber Brom zu bestimmen, behandelte Tilden verschiedene dieser Verbindungen mit überschüssigem Natriumhypobromit, fügte nach Umschütteln in einer Minute Kaliumjodid hinzu und titrirte mit Hyposulfit das frei gemachte Jod.

[1]) JB. f. 1873, 361.

Die Resultate zeigen, dafs *Australen*, *Terebenthen*, *Hesperiden* und *Dipenten* vier Bromatome addiren, demnach quadrivalent sind; *Terpineol* addirte 2 Mol. Brom, es ist demnach divalent; *Terpin* kein Brom, welches mithin gesättigt erscheint. Da die *Camphene* in ihren charakteristischen Eigenschaften von den Terpenen sehr abweichen und unter Anderem bei der Oxydation weder Toluyl- noch Terephtalsäure, sondern Essigsäure und Campher liefern, so müssen sie von den Terpenen bezüglich ihrer Structur unterschieden werden; sie bilden drei Varietäten, eine rechts-, eine linksdrehende und eine inactive. Da die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf die Terpene viel eingehender ist, als die in Gegenwart von Wasser oder Alkohol, indem die auf letztere Weise gewonnenen Producte durch Erhitzen flüssiges Dipenten, welches dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff sehr ähnlich ist, liefert, so müssen die Terpene in bestimmte Classen von Isomeren getheilt werden (vgl. Wallach[1]): a) *Natürliche Terpene* (Pinen, Limonen, Sylvestren, Phellandren), welche optisch active Flüssigkeiten sind; b) *künstliche Terpene* (Dipenten, Terpinolen und Terpinen), welche optisch inactive Flüssigkeiten sind, und c) *künstliche Camphene*, welche feste Körper sind und, wie oben erwähnt, drei optisch verschiedene Varietäten bilden. Keine dieser Verbindungen hat eine 4 übersteigende Sättigungscapacität; ihre Structur mufs dann durch einen geschlossenen, höchstens zwei doppelte Bindungen enthaltenden Kohlenstoffring angedeutet werden, wie Tilden näher erörtert, indem Er auch frühere Structurformeln, welche von Oppenheim[2]), Goldschmidt[3]), Zürrer[4]), Wallach[5]) und Brühl[6]) vorgeschlagen sind, bespricht.

L. Pesci[7]) untersuchte das *rechtsdrehende Terebenthen*; zur Darstellung dieses Körpers wurde *amerikanisches Terpentinöl* im Vacuum fractionirt; das Hauptproduct war ein bei 156 bis 157° (uncorr.) siedender Kohlenwasserstoff vom spec. Gewicht 0,8641; die specifische Rotation des im Vacuum destillirten Productes war

---

[1]) JB. f. 1885, 698. — [2]) JB. f. 1872, 367 f. — [3]) JB. f. 1885, 1145. — [4]) JB. f. 1885, 1145. — [5]) JB. f. 1885, 698 ff.; f. 1887, 715. — [6]) Dieser JB., S. 878 ff. — [7]) Gazz. chim. ital. **18**, 219.

im Natriumlicht + 13,945°; Landolt[1]) hat 14,147° gefunden. Ferner enthält das untersuchte Terpentinöl linksdrehende Substanzen, von welchen eine bei 160 bis 162° siedet und in einem 200 mm langen Rohre die Polarisationsebene 4,73° nach links dreht; bei 163,5 bis 166,5° destillirte ein Product, das unter gleichen Bedingungen zu — 8° drehte. Aus dem bei Luftdruck rectificirten Kohlenwasserstoff liefs sich *Mononitroterebenthen* erhalten, indem der Kohlenwasserstoff mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde; das grüne, ölige Product wurde mit Ammon behandelt, dann mit verdünnter Salzsäure gewaschen und zweimal im Dampfstrome destillirt. Die Nitroverbindung ist eine gelbe, nach Pfefferminzöl riechende Flüssigkeit; ihr spec. Gewicht ist 1,0499; $\alpha_{[D]} = + 2{,}984$; mit Essigsäure und Zinkstaub reducirt, entsteht daraus, nach Fällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen im Vacuum, Destillation mit Kali und Dampf, sowie Ausschütteln des Destillates mit Kali und Aether das *Monoamidoterebenthen*[2]), $C_{10}H_{15}NH_2$, welches durch Darstellung und Reinigung der Quecksilberchloridverbindung, Zersetzung dieser mit Schwefelwasserstoff und Ausziehen mit Kali und Aether gereinigt wird; diese Verbindung entsteht auch aus dem linksdrehenden Terebenthen. Die *Chlorhydrate* dieser Verbindungen haben $\alpha_{[D]} = -48{,}508$ und $-48{,}629$. Das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{15}NH_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in hexagonalen Tafeln. Ob das rechts- und linksdrehende Terebenthen von einander verschieden waren, wurde durch Untersuchung der Chlor- und Bromhydrate festgestellt. Das *Chlorhydrat des linksdrehenden Terebenthens* schmilzt bei 125° und hat die specifische Rotation $\alpha_{[D]} = -30{,}687°$; das *Bromhydrat* schmilzt bei 87° und zeigt $\alpha_{[D]} = -27{,}802°$. Das *Chlorhydrat des rechtsdrehenden Terebenthens* ist inactiv und schmilzt bei 125°; das *Bromhydrat* ist ebenfalls inactiv und schmilzt bei 91°. Die zwei Kohlenwasserstoffe sind demnach verschieden; der rechtsdrehende erleidet durch salpetrige Säure eine molekulare Umlagerung, ebenso wie sie bei den Verbindungen der Terpene mit 2 Mol. HCl stattfindet.

---

[1]) JB. f. 1876, 153 f. — [2]) Vgl. Pesci, JB. f. 1886, 613.

Adolphe Renard[1]) berichtete über *Diterebenthyl*[2]). Wird diese Verbindung tropfenweise in ein dunkelrothglühendes Rohr eingebracht, so bildet sich im Inneren desselben nur wenig Kohlenstoff; es entweicht Wasserstoff, Aethylen neben Propylen und es verdichtet sich eine Flüssigkeit (80 Proc. des angewandten Diterebenthyls), welche gröfstentheils über 300° destillirt. In den flüchtigsten Producten waren *Amylen*, *Hexylen*, *Pentan*, *Hexan*, *Hexoylen* und *Hepten* enthalten; zwischen 150 und 180° destillirten *Cymole* und *Terpene*. Das zwischen 80 und 200° destillirende Product lieferte, mit Schwefelsäure behandelt, *Toluol*, *Xylol* und *Cymol*; über 300° destillirte wesentlich unverändertes *Diterebenthyl*, welches aber seine optische Activität eingebüfst hatte. Demnach liefert Diterebenthyl unter dem Einflusse der Hitze dieselben Producte wie das *Colophan*, welches letztere jedoch daneben *Isopren* giebt. Mit Brom in Schwefelkohlenstoff liefert das Diterebenthyl ein unbeständiges *Dibromid*, $C_{20}H_{30}Br_2$, welches bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff verliert und beim Erhitzen ein über 300° destillirendes Oel, *Diterebenthylen*, $C_{20}H_{28}$, erzeugt, das nach dem Waschen mit Natron, Schütteln mit Schwefelsäure, um Diterebenthyl zu entfernen, und Rectification über Natrium ein dickes, farbloses, schwach fluorescirendes, bei 345 bis 350° siedendes Oel von dem spec. Gewicht 0,9821 bei 12° bildet. Das Rotationsvermögen des Diterebenthylens ist in 0,1 m langer Schicht +4° (Natriumlicht). An der Luft wird diese Verbindung nicht verändert; mit Brom bildet sie ein *Tetrabromid*, $C_{20}H_{24}Br_4$, welches dunkelbraun und amorph ist, mit rauchender Salpetersäure unter Abkühlung eine *Trinitroverbindung*, $C_{20}H_{25}(NO_2)_3$, in gelblichen Flocken. Kalte Schwefelsäure ist darauf ohne Einwirkung; warme Schwefelsäure oder besser rauchende Schwefelsäure bildet damit eine *Sulfosäure*, welche der *Diterebenthylsulfosäure* ähnlich ist; das *Calciumsalz* dieser Sulfosäure hat die Zusammensetzung $(C_{20}H_{27}SO_3)_2Ca$.

Derselbe[3]) untersuchte die das *Diterebenthyl im Harzöle*

[1]) Compt. rend. **106**, 856. — [2]) JB. f. 1862, 457. — [3]) Compt. rend. **106**, 1086.

begleitenden Kohlenwasserstoffe. Die Bestandtheile des *Harzöls* sieden zwischen 300 und 360°; wird das Oel mit Schwefelsäure behandelt, so wandelt diese das *Diterebenthyl* in *Diterebenthylsulfosäure* um, welche in Wasser löslich ist, während gleichzeitig *polymere* Verbindungen entstehen, die im unangegriffenen Oele gelöst bleiben. Wird letzteres Oel destillirt, so hinterläfst es als Residuum das *polymerisirte Diterebenthyl*; dieses bildet eine bräunliche, harte, halbdurchsichtige Masse; das Destillat liefert, nach Behandlung mit Schwefelsäure, erst in der Kälte, später bei 50 bis 60°, Waschen mit Natron und Rectification eine Mischung von zwei Kohlenwasserstoffen, welche zwischen 330 und 350° destilliren und nicht durch fractionirte Destillation getrennt werden können. Zwischen 340 und 350° enthält das Destillat wesentlich *Diterebenthylen*, $C_{20}H_{28}$, mit den oben beschriebenen Eigenschaften; zwischen 330 und 340° enthält dasselbe zwar auch *Diterebenthylen*, gröfstentheils aber einen neuen Kohlenwasserstoff, welcher, durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure (durch welche er, entgegen Diterebenthylen, nicht angegriffen wird) gereinigt und nach dem Waschen mit Natron über Natrium rectificirt, reines *Didecen*, $C_{20}H_{36}$, als farbloses, nicht fluorescirendes, bei 330 bis 335° siedendes Oel liefert. Dieses besitzt das spec. Gewicht 0,9362 bei 12°; die Drehung in 10 cm langer Schicht ist — 2°. Das Didecen wird nicht an der Luft oder von Brom bei gewöhnlicher Temperatur verändert. — Das Harzöl besteht nach diesen Untersuchungen aus circa 80 Proc. *Diterebenthyl*, 10 Proc. *Diterebenthylen* und 10 Proc. *Didecen*; $^{9}/_{10}$ der Destillationsproducte des *Colophans* bestehen aus diesem Harzöl.

J. Lafont[1]) hat die Wirkung der *Ameisensäure auf französisches Terpentinöl* untersucht. Wird dieses Terpentinöl (Siedepunkt 155 bis 158°, $[\alpha]_D = -39^0 50'$; 2 Thle.) mit wasserfreier krystallisirbarer Ameisensäure (1 Thl.) in kleinen Portionen allmählich versetzt und unter häufigem Schütteln hingestellt, so ist die Säure nach 10 Tagen absorbirt und das Rotationsvermögen

---

[1]) Compt. rend. 106, 140.

der Flüssigkeit dabei erhöht worden; nach 17 Tagen giebt die Mischung durch Fällen mit Wasser ein Oel, welches nach dem Auswaschen und Fractioniren die *Verbindung* $C_{10}H_{16}.CH_2O_2$ als Hauptproduct liefert. Diese Verbindung destillirt bei 135 bis 138° unter 4 cm Druck, hat die Dichte 0,9986 bei 0° und $[\alpha]_D = -69° 25'$; sie wird durch trockenen Chlorwasserstoff zersetzt, indem Ameisensäure und *Terpilenchlorhydrat* gebildet werden; Salpetersäure wirkt darauf heftig zerstörend ein; alkoholisches Kali zersetzt dieselbe, indem Kaliumformiat und *Terpilenol* ($[\alpha]_D = -80°$, Schmelzpunkt + 32°) gebildet werden. Neben der erwähnten Verbindung $C_{10}H_{16}.CH_2O_2$ entsteht in kleiner Menge eine bei 170 bis 180° (im Vacuum) destillirende *Verbindung* der Formel $C_{10}H_{16}(CH_2O_2)_2$, und aufserdem ein *Diterpilen*, welches bei 205 bis 215° destillirt, die Dichte 0,9446 und $[\alpha]_D = -14° 15'$ besitzt. Wenn man die oben erwähnte Mischung von Terpentinöl und Ameisensäure im Rohr auf 100° 12 Stunden lang erhitzt, so wird fast ausschliefslich *inactives Diterpilen*, $C_{20}H_{32}$, gebildet, welches bei 205 bis 215° (4 cm Druck) destillirt, die Dichte 0,9404 bei 0° besitzt und eine zähe, schwach gelbliche Flüssigkeit bildet.

Derselbe[1]) berichtete über die *Wirkung der Säuren und Anhydride auf Terpilenole*; die Versuche wurden mit zwei Terpilenolen (das eine war aus *Kautschinacetat*, das andere aus List's Terpinol dargestellt) angestellt; diese Terpilenole wurden mit äquivalenten Mengen von krystallisirbarer Ameisensäure oder Eisessig in Reaction gebracht. Bei gewöhnlicher Temperatur liefs sich im Laufe von zwei Monaten von der Ameisensäure nur $^1/_5$ ätherificiren und bei längerem Stehen schien die umgekehrte Reaction einzutreten; arbeitete Er bei 100°, so wurde das Terpilenol in Wasser und *Terpilen* zersetzt, welches sich partiell polymerisirte. Von Essigsäure wurde bei gewöhnlicher Temperatur in $4^1/_2$ Monaten nur $^1/_{50}$, indefs bei 150° in 48 Stunden ungefähr $^1/_{20}$ der Säure ätherificirt. Wendet man dagegen *Essigsäureanhydrid* an und erhitzt während 24 Stunden auf 100° im

---

[1]) Compt. rend. 106, 1170.

Rohre, so wird das *Terpilenol* vollständig in *Acetat* überführt; das letztere ist durch Verseifung mit alkoholischem Kali bei 100° wieder in Terpilenol zu verwandeln. Bei der *Oxydation des Terpilenols* mit Chromsäurelösung entsteht weder Aldehyd noch Keton, sondern es wird unter Bildung von *Essigsäure* und *Terpin* zersetzt; die Terpilenole besitzen demnach mehrere Eigenschaften der tertiären Alkohole.

Derselbe [1]) untersuchte sodann die Einwirkung von krystallisirbarer *Ameisensäure auf Citren*, welche anders verläuft, als die Einwirkung auf Camphen. Das angewandte Citren destillirte bei 175 bis 178°; $[\alpha]_D$ war +93°. Wenn 2 Thle. Citren und 1 Thl. Ameisensäure unter häufigem Umschütteln drei Monate lang in Berührung waren, so erhielt Er kein homogenes Product; die untere Schicht war braun gefärbte Ameisensäure, die obere eine zähe Flüssigkeit; nach dem Waschen mit Wasser wurde diese fractionirt. Sie lieferte zwei Fractionen, von denen die bei 178° übergehende citrenartigen Geruch besafs, auf das polarisirte Licht nicht einwirkte, von trockener Salzsäure nicht angegriffen wurde und deren spec. Gewicht 0,8679 bei 0° war; diese Fraction besteht demnach aus beinahe reinem *Cymol*. Die zweite Fraction destillirt gegen 212° (4 cm Druck), bildet eine zähe, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, riecht dem Copaïvabalsam ähnlich, wirkt nicht auf das polarisirte Licht ein und hat die Dichte 0,9404 bei 0°; seine Formel ist wahrscheinlich $C_{20}H_{32}$ (nach der Dampfdichtebestimmung), jedenfalls $n.C_{10}H_{16}$; an der Luft wird diese Verbindung schnell verharzt; bei Gegenwart von Aether liefert sie mit trockenem Chlorwasserstoff eine beinahe teigartige Substanz, welche beim Erhitzen leicht schmilzt, wobei ein wenig Chlorwasserstoff entwickelt wird, und deren Formel wahrscheinlich $C_{20}H_{32}HCl$ ist. Beim Erhitzen von Ameisensäure und Citren im Rohre auf 100° entstehen dieselben Producte. Während also Camphen mit Ameisensäure leicht ein Formiat liefert, wird Citren, welches zweiwerthig ist, durch Ameisensäure polymerisirt. Für den oben erwähnten Körper $C_{20}H_{32}$ schlägt Lafont den Namen *Diterpilen* vor.

[1]) Bull. soc. chim. [2] 49, 17.

Aufser Cymol und Diterpilen entstand ein unter 4 cm Druck über 225° destillirender, harzartiger Körper.

Derselbe[1]) hat eine ausführliche Darstellung Seiner Untersuchungen über *Terpene* und Derivate gegeben. Die Resultate sind früher[2]) und oben mitgetheilt worden. Als allgemeines Resultat kann angeführt werden: 1) bei der Einwirkung von *Essigsäure* oder *Ameisensäure* auf verschiedene *Kohlenwasserstoffe*, $C_{10}H_{16}$, entsteht eine Reihe von Verbindungen, welche in der Regel 1 Mol. Säure auf 1 Mol. Terpen enthalten; 2) wenn ein Terpentinöl, das mit trockenem Chlorwasserstoff ein Monochlorhydrat liefert, für die Reaction angewandt wird, tritt immer Umwandlung in ein *Terpilen* ein, welches mit Chlorwasserstoff ein Dichlorhydrat, $C_{10}H_{16}.2HCl$, giebt, und diese Umwandlung ist von einer Vergröfserung des optischen Drehungsvermögens begleitet; 3) die mit activem *Camphen* gebildeten Aether haben das umgekehrte Drehungsvermögen der ursprünglichen Verbindungen; 4) mit den *Terpilenolen* liefert Essigsäure und Ameisensäure bei 100 und 150° langsam Aetherarten; die Aetherification wird mit Essigsäure vollständig; da die Terpilenole mit Chromsäure weder Aldehyde noch Ketone liefern, werden sie als tertiäre Alkohole betrachtet. Die erwähnten Aetherarten zeigen gegenüber der Wärme verschiedene Stabilität; die Formiate sind weniger stabil als die entsprechenden Acetate; die *Camphenäther* sind stabiler als die *Terpilenäther*, die dieselbe Säure enthalten. Die verschiedenen Acetate des *Terpilens* zeigen Differenzen sowohl bei der Saponification mit Wasser als bei der Zersetzung durch Hitze. Diese Resultate zeigen, dafs die Isomerie dieser Verbindungen sich nicht allein durch das optische Drehungsvermögen kund giebt.

G. Bouchardat und J. Lafont[3]) berichteten über die Umwandlung von *Terpilen* in *Menthen*. Wird 1 Thl. *Terpin*, $C_{10}H_{16}.2H_2O$, mit 20 Thln. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure bei 100° behandelt, so entsteht die *Verbindung* $C_{10}H_{18}.HJ$ nach der

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 15, 145. — [2]) JB. f. 1887, 723. — [3]) Compt. rend. 107, 916.

Gleichung $C_{10}H_{16} . 2HJ + HJ = C_{10}H_{18} . HJ + J_2$. Wird das so erhaltene ölige Product mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat behandelt und dann mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein Oel ab, welches bei der Destillation in *Diterpilen*, $C_{20}H_{32}$, und ein *Menthen*, $C_{10}H_{18}$, zerfällt. Die erstgenannte Verbindung siedet unter 3 mm Druck bei 210 bis 225°, das *Menthen* unter gewöhnlichem Druck bei 167 bis 170°. Letzteres hat das spec. Gewicht 0,837 bei 0°; mit gesättigter Salzsäure 10 Stunden lang auf 100° erhitzt, bildet es die Verbindung $C_{10}H_{19}Cl$, welche unter 3 mm Druck zwischen 105 bis 110° unzersetzt destillirt, während sie unter gewöhnlichem Druck bei der Destillation zersetzt wird. Dieses Chlorid stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Oppenheim [1]) dargestellten *Menthylchlorid* überein und wird durch Alkali in $C_{10}H_{18}$ zurückverwandelt; dieses *Menthen* ist daher mit Oppenheim's [1]) Menthen isomer oder identisch.

H. Bäckström [2]) hat *α- und β-Amyrilen* [3]) krystallographisch untersucht; diese beiden Körper der Terpenreihe von der Formel $C_{30}H_{48}$ sind rhombisch, die α-Verbindung mit ausgezeichneter sphenoïdisch-hemiëdrischer Entwickelung und den Axenelementen 0,66733 : 1 : 0,40489, die β-Verbindung vermuthlich ebenfalls sphenoïdisch-hemiëdrisch mit den Elementen 0,91655 : 1 : 0,54032. Beide Verbindungen sind in Lösung stark rechtsdrehend und stimmen überhaupt in den optischen Eigenschaften nahe überein. α-Amyrilen schmilzt bei 134 bis 135°, β-Amyrilen bei 175 bis 178°.

F. Reverdin und E. Nölting [4]) haben die *Constitution des Naphtalins und seiner Derivate* in einer „Monographie über Naphtalinderivate" eingehend dargestellt. Die Naphtalinderivate sind sehr übersichtlich in synoptischen Tafeln gruppirt.

H. Erdmann [5]) hat die *Constitution der isomeren Naphtalinderivate* untersucht. Er bespricht erstens die *α-α-disubstituirten Verbindungen*; um die Constitution der disubstituirten Verbindungen festzustellen, wird in den Naphtylaminsulfosäuren einmal

---

[1]) JB. f. 1861, 683 f. — [2]) Zeitschr. Kryst. 14, 545. — [3]) JB. f. 1887, 1297 f. — [4]) Arch. ph. nat. [3] 19, 187. — [5]) Ann. Chem. 247, 306; vgl. Reverdin und Nölting: Sur la constitution de la naphtaline; Mühlhausen 1888; dieser JB., oben.

die Sulfogruppe, das andere Mal Amid eliminirt; so gelangt man entweder zu α- oder *β-Naphtylamin*, zu α- oder *β-Naphtalinsulfosäure*. Die 14 theoretisch möglichen *Naphtylaminsulfosäuren* werden ferner in vier Gruppen zusammengefafst: 3 α-α-, 3 β-β-, 4 α-β- und 4 β-α-Naphtylaminsulfosäuren, innerhalb welcher die Constitution durch Analyse und Synthese weiter ermittelt werden mufs; diese Sulfosäuren werden in *Dichlornaphtaline* verwandelt und die Stellung der Constitution wird dann aus der Oxydation dieser Verbindungen zu *Phtalsäure*, resp. *gechlorter Phtalsäure* bestimmt, indem vorausgesetzt wird, dafs molekulare Umlagerungen bei den benutzten Reactionen nicht stattfinden, welche Voraussetzung in dem Verhalten der erwähnten Derivate begründet ist. — Von den drei theoretisch möglichen *α-α-Mononitronaphtalinsulfosäuren* ist nur die 1,5-Verbindung bekannt und zuerst von Laurent[1]) dargestellt; zur Darstellung dieser Säure verfuhr Erdmann in der Weise, dafs 260 g rauchende Schwefelsäure (20 Proc. Anhydrid enthaltend) nach Abkühlen mit Eis und Zusatz von der auf Verwandlung des Anhydrids in Schwefelsäurechlorhydrin berechneten Menge geschmolzenes und gepulvertes Kochsalz, mit der berechneten Menge (100 g) α-Naphtalin unter Umschütteln langsam versetzt wurden; nach 12 stündigem Stehen wurde auf dem Wasserbade im Kolben mit Steigrohr erhitzt, bis durch Wasser kein Nitronaphtalin mehr auszuscheiden war; das Reactionsproduct liefert beim Versetzen mit wenig Wasser und heifsem Filtriren die krystallisirte Säure (vgl. Cleve[2]). — Piria's *Naphtionsäure*[3]) ist *1-4-Naphtylaminsulfosäure*; sie entsteht auch beim Erwärmen von 1 Thl. α-Naphtylamin mit 3 bis 5 Thln. englischer Schwefelsäure und beim Erhitzen von Naphtylaminsulfat (vgl. Witt[4]). Zu der Reaction dieser Säure mit Eisenchlorid bemerkt Erdmann, dafs ein oder einige Tropfen des Eisensalzes in der Lösung des Natriumnaphtionats eine hell lehmfarbige Fällung hervorrufen, welche beim Kochen sich *nicht* verändert; mit überschüssigem Eisenchlorid erhält man in der

---

[1]) JB. f. 1850, 497, 508. — [2]) Cleve, JB. f. 1875, 648; f. 1876, 414, 415, 674, 676. — [3]) JB. f. 1850, 501. — [4]) JB. f. 1886, 1580 f.

Hitze, wie Witt (l. c.) die Reaction beschreibt, eine dunkelbraune Flüssigkeit. *1-5-Naphtylaminsulfosäure* (*Naphtalidinsulfosäure*) entsteht, aufser der erwähnten Naphtionsäure, als Hauptproduct, wenn man das α-Naphtylaminchlorhydrat in der Kälte mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt; sie läfst sich von der Naphtionsäure durch die Löslichkeit ihres Natriumsalzes in Alkohol trennen. Sie ist von Laurent entdeckt und von Cleve[1]) ausführlich untersucht; Erdmann stellte die Säure durch Reduction des aus α-Nitronaphtalin und chlorhydrinhaltiger Schwefelsäure erhaltenen, in Wasser gelösten Reactionsproductes mit Zink und Schwefelsäure dar; das *Silbersalz* dieser Säure, $C_{10}H_8NSO_3Ag$, wurde als eine krystallisirbare, wohl charakterisirte und leidlich beständige Verbindung aus dem Natriumsalz und Silbernitrat erhalten (vgl. Witt, der kein Silbersalz erhalten konnte). Diese 1-5-Naphtylaminsulfosäure ist sowohl mit Witt's (l. c.) Naphtalidinsulfonsäure als mit Schöllkopf's *Naphtylaminsulfosäure L* (D. R.-P. 40 571, 23./12. 1885) identisch. *1-8-Naphtylaminsulfosäure* wurde aus ihrem technischen, sehr schwer löslichen Natriumsalz durch mehrfaches Auskochen mit Wasser unter Einleiten von Dampf, Filtriren und Fällen der heifs filtrirten Lösung mit Salzsäure erhalten; der Niederschlag wurde in sehr viel Wasser unter Einleiten von Dampf gelöst und die Lösung nach Zusatz von Thierkohle durch Flanell filtrirt, wonach die Säure aus dem Filtrat beim Erkalten in silbergrauen, kleinen Prismen ausfiel. Die wiederholt umkrystallisirte Säure ist rein weifs; sie ist in Eisessig leichter als in Wasser löslich; in heifsem Wasser ist ihre Löslichkeit 1:238, in kaltem Wasser (21°) 1:4800. Die kalt gesättigte, wässerige Lösung der freien Säure giebt mit einem Tropfen *Eisenchlorid* eine schön violette Färbung; Goldchlorid wirkt auf ähnliche Weise. Auch die Reactionen des Natriumsalzes mit Metallsalzlösungen sind angegeben. Das *Natriumsalz*, aus der Säure mit Soda erhalten, krystallisirt in Tafeln oder Blättern; 26,7 g sind in 1 Liter Wasser bei 100°, 11,3 g bei 24° löslich. Das *Kaliumsalz*, aus Aetzkali und der Säure erhalten,

---

1) A. a. O.

zeigt glänzende Blätter; 149 g sind bei 100° in 1 Liter Wasser, 35,6 g bei 19° löslich. Das *Bleisalz* bildet hübsche Blättchen, das *Silbersalz* federförmige Krystalle. — Die *α-α-Naphtylaminsulfosäuren* vereinigen sich leicht mit 1 Mol. *Benzaldehyd* unter Austritt von 1 Mol. Wasser zu charakteristischen, ziemlich losen Verbindungen; *1-4-benzalnaphtylaminsulfosaures Natrium*, $C_{17}H_{12}NSO_3Na.H_2O$, wird demgemäfs aus einer Lösung des Naphtionsalzes (12 g) in warmem Wasser (60 ccm) durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Benzaldehyd (3 g in dem gleichen Volum Alkohol) nach Erkalten in goldgelben, grofsen Blättern erhalten, welche in kaltem Wasser schwer, in heifsem Alkohol etwas leichter löslich sind und durch Kochen mit Wasser in Benzaldehyd und Naphtionsalz zersetzt werden; die freie Benzolnaphtionsäure scheint sehr unbeständig zu sein. — *1,5-Benzalnaphtylaminsulfosaures Natrium* wird, seiner Leichtlöslichkeit in Wasser wegen, am besten in alkoholischer Lösung aus technischem, naphtalidinsulfosaurem Natrium (12 g), 96 procentigem Alkohol (180 g) und Benzaldehyd (3 g) in fast weifsen, kugeligen Krystallaggregaten erhalten; seine Zusammensetzung ist $C_{17}H_{12}NSO_3.2H_2O$; aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es perlmutterglänzende Blättchen; durch siedendes Wasser und durch Salzsäure wird es zersetzt. — *Furfurol* und andere Aldehyde liefern ähnliche Verbindungen; die *Furfurolverbindung* krystallisirt in weifsen, glänzenden Blättern. — Die *Ueberführung der α-α-Naphtylaminsulfosäuren in α-Naphtylamin* gelang durch Erhitzen von 20 g des gepulverten Naphtionsalzes mit 180 g Schwefelsäure und 50 ccm Wasser unter Einleiten von stark überhitztem Wasserdampf bis auf 180 bis 185°; die klar gewordene Flüssigkeit wurde in Wasser eingetragen und das α-Naphtylamin mit Ammon gefällt. Damit ist es erwiesen, dafs die erwähnten Säuren Amid in α-Stellung haben. — Die *α-α-Naphtylaminsulfosäuren* werden glatt *azotirt*, wenn nur die Flüssigkeit kühl und stark sauer ist, die salpetrige Säure stets im kleinen Ueberschufs gehalten wird und die Amidosäure fein vertheilt ist und nicht zusammenballt. *1-4-Diazonaphtalinsulfosäure*, welche früher von Cleve[1]) be-

[1]) A. a. O.

schrieben worden ist, wurde unter Einhaltung dieser Bedingungen auf näher angegebene Weise aus dem Naphtionsalz als schön gelbes, amorphes oder undeutlich mikrokrystallinisches Pulver erhalten. Sie ist gegen Reibung und Stofs recht beständig und verpufft beim Erhitzen unter Hinterlassung einer sehr voluminösen Kohle; ihr Zersetzungspunkt liegt bei 140°; mit einer Lösung von α-Naphtol in Natron und ein wenig Ammon giebt die Diazonaphtionsäure eine prächtige, bordeauxrothe Färbung; *Phenol* liefert damit einen goldgelben Farbstoff, *Piperidin* unter Stickstoffentwickelung eine noch nicht untersuchte Verbindung, wahrscheinlich ein *Piperidid*[1]), in hellbraunen Nadeln. — *1, 5-Diazonaphtalinsulfosäure* bildet ein hellgraues, wenig ins Gelbliche spielendes Pulver, welches beim Erhitzen im Rohr meist, ohne sich vorher dunkel zu färben, verpufft; der Zersetzungspunkt wurde bei verschiedenen Präparaten je nach der Art der diazotirten Lösung zu 110, 119 und 129° gefunden. — *1, 8-Diazonaphtalinsulfosäure*, aus dem Kaliumsalz mit 10 procentiger Nitritlösung und einer mit Eisstückchen verdünnten Mineralsäure dargestellt, krystallisirt in gelben, etwas grünlichen, glänzenden Prismen, die beim Erhitzen nicht verkohlen, sondern unter Stickstoffverlust in *Naphtosulton* (S. 912) allmählich übergeht, was auch langsam bei gewöhnlicher Temperatur eintritt: $\overline{C_{10}H_6-SO_2-O-N}=N = \overline{C_{10}H_6-SO_2-O} + N_2$. Die Säure liefert, wenn sie in stark saurer Suspension in eine mit viel Ammon versetzte α-Naphtolnatriumlösung eingegossen wird, einen krystallisirten *Farbstoff*, $OH-C_{10}H_6-N=N-C_{10}H_6SO_3NH_4$, in rothen, metallglänzenden Flitterchen, deren wässerige, dunkelrothe Lösung durch das gleiche Volum Chlornatriumlösung vollständig gefällt wird. Durch Natron, Ammoniak oder Natriumcarbonat geht die rothe Farbstofflösung in Orange über, indem basische Salze gebildet werden; starke Säuren fällen den freien, blauvioletten, flockigen *Farbstoff* $OH-C_{10}H_{16}-N=N-C_{10}H_6SO_3H$. Diese Diazoverbindungen geben mit Zinnchlorür in saurer Lösung die entsprechenden Phenylhydrazine, mit siedendem Wasser Naphtolsulfonsäuren, mit Phos-

[1]) Vgl. Wallach, JB. f. 1886, 1016 ff.

phorpentachlorid Chloride der Chlornaphtalinsulfosäuren, die sodann *Dichlornaphtalin* liefern (mit Ausnahme der Perisäure). — *1, 4-Naphtylhydrazinsulfosäure*, $C_{10}H_6(NH-NH_2)-SO_3H$, aus der diazotirten Lösung des Naphtionsalzes mit Zinnchlorür dargestellt, bildet kleine, weifse, büschelförmig vereinigte Nadeln, die etwas in heifsem Wasser, leichter in heifser Salzsäure löslich sind und Fehling'sche Lösung sofort reduciren. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6(N_2H_3)-SO_3Na . 4H_2O$, zeigt schöne Blättchen, welche bei 80° Krystallwasser abgeben und bei 100° langsam zersetzt werden. — *2, 5-Naphtylhydrazinsulfosäure* bildet, analog dargestellt, mikroskopische, hübsch flimmernde, in Wasser etwas leichter als die 1-4-Verbindung lösliche Blättchen; das *Natriumsalz* dieser Säure krystallisirt mit nur $3^1/_2$ Mol. Wasser, welche es bei 100° verliert, und bildet weifse, glänzende Nadeln. Die Lösung des Salzes färbt sich mit Benzaldehyd, wie die des 1-4-Salzes, gelb. — *1, 8-Naphtylhydrazinsulfosäure* wurde nach dem analogen Verfahren, aber mit besonderer Vorsicht, dargestellt; sie bildet nach Umkrystallisation aus siedendem Wasser seideglänzende, feine, mikroskopische Blättchen; das *Kaliumsalz* ist wasserfrei und bildet wasserlösliche, kurze Nadeln, das in Wasser aufserordentlich schwer lösliche *Natriumsalz* dagegen wasserfreie, gelbe, glänzende, mikroskopische Tafeln. Das *Ammonsalz* ist sehr löslich. — Die Löslichkeitsverhältnisse der Hydrazinsulfosäuren und ihrer Salze sind den der entsprechenden Amidoverbindungen ähnlich, nur sind die ersten schwerer löslich; das *Kalium-* und *Ammonsalz* der 1, 8-Säure können zur Erkennung von Natrium in neutralen Lösungen dienen, da das Natriumsalz dabei ausgefällt wird. — Mit Orthodiketonen liefern die Naphtylhydrazinsulfosäuren rothe bis gelbrothe Farbstoffe. Die drei Hydrazinsulfosäuren werden ferner durch Behandlung mit Kupferchlorid in salzsaurer Lösung leicht in α-Naphtalinsulfosäure überführt [vgl. Haller[1]), sowie F. Bender und G. Schultz[2])]; zu der in salzsäurehaltigem Wasser suspendirten Säure wird hierfür die salzsaure Kupferlösung eingetröpfelt, nach beendigter Stickstoffentwickelung abfiltrirt, das Kupfer durch

---

[1]) JB. f. 1885, 903. — [2]) In der JB. f. 1886, 1591 angeführten Abhandlung.

Schwefelwasserstoff gefällt und die Lösung nach Abfiltriren des Schwefelkupfers zweimal zur Trockne verdampft: $C_{10}H_6(N_2H_3)SO_3H + 2CuCl_2 = C_{10}H_7SO_3H + Cu_2Cl_2 + 2HCl + N_2$. Die erhaltene *α-Naphtalinsulfosäure* wurde durch das charakteristische Bleisalz und durch Ueberführung in α-Naphtol nachgewiesen. — Die *1,5-Naphtylhydrazinsulfosäure* wird durch Kupferchlorid nicht so glatt wie die 1-4-Verbindung zersetzt; es entsteht dabei eine gröfsere Menge von *1,5-Naphtolsulfosäure*, die von der α-Naphtalinsulfosäure schwer zu trennen ist. — *1,8-Naphtylhydrazinsulfosäure* lieferte mit Kupferchlorid ebenfalls α-Naphtalinsulfosäure. — *1,4-Naphtolsulfosäure* wurde durch Eintragen von feuchter 1,4-Diazonaphtalinsulfosäure in ein siedendes Gemisch von 100 g concentrirter Schwefelsäure und 400 g Wasser, so lange die Sulfosäure gelöst wird, erhalten, und aus dem Bleisalz rein dargestellt; sie krystallisirt über Schwefelsäure in durchsichtigen, in Wasser löslichen Tafeln vom Schmelzpunkt 170°; durch verdünnte Salpetersäure geht sie in Dinitronaphtol über; mit Eisenchlorid, Kaliumdichromat, Goldchlorid, Chlorkalk und Natriumnitrit giebt sie farbige Reactionen, mit Kaliumdichromat wird ferner *Naphtochinon* gebildet. Die *1,4-Naphtolsulfosäure* ist verschieden von der von Schäffer[1]) beschriebenen Säure, welche demnach nicht die von Claus und Oehler[2]) angenommene Constitution besitzt. — *1,5-Naphtolsulfosäure*, analog der vorhergehenden Säure aus Naphtalidinsulfosäure erhalten, bildet eine undeutlich krystallinische, zerfliefsliche Masse vom Schmelzpunkt 110 bis 120°. — Aus der 1,8-Diazosulfosäure bildet sich nicht in analoger Weise 1-8-Naphtolsulfosäure, sondern deren lactonartiges Anhydrid (vgl. G. Schultz[3]), der erste Repräsentant einer neuen Körperclasse, welche sich von den γ-Oxysulfonsäuren in derselben Weise ableitet, wie die Lactone von den Oxycarbonsäuren; Erdmann schlägt vor, diese Körperclasse *Sultone* zu benennen. *Naphtosulton*, $C_{10}H_6SO_3$, entsteht in fast quantitativer Ausbeute beim Kochen der 1-8-Diazonaphtalinsulfosäure mit Wasser oder Alkohol; rein wird es durch Umkrystallisiren aus Benzol in breiten Pris-

---

1) JB. f. 1869, 485. — 2) JB. f. 1882, 1018. — 3) JB. f. 1887, 1895 f.

men erhalten vom Schmelzpunkt 154°; es ist in Schwefelkohlenstoff schwer, in Alkohol ziemlich, in heifsem Benzol und Chloroform leicht löslich, destillirt bei über 360° und ist gegenüber Alkalien sehr beständig; doch geht es mit heifsen, concentrirten Alkalilösungen allmählich in Lösung, indem *1,8-naphtolsulfosaure Salze* gebildet werden. Dasselbe tritt beim Erhitzen von Naphtosulton (3 g) mit Alkohol (10 ccm) und verdünnter Ammonflüssigkeit (5 ccm) während einer halben Stunde auf 130° ein, indem das *Ammoniumsalz*, $C_{10}H_6(OH)SO_3NH_4$, gebildet wird, welches in Wasser leicht löslich ist und verschiedene, farbige Reactionen liefert. Mit überschüssigem Bleiacetat gefällt, erzeugt die warme Lösung des Salzes das basische *Bleisalz*, $C_{10}H_6(SO_3)OPb . 3 H_2O$, als weifses Pulver, welches bei 80° 3 Mol. Wasser verliert; aus diesem in Wasser suspendirten Salz wird durch Schwefelwasserstoff die freie Säure erhalten. — Die *1-8-Naphtolsulfosäure*, $C_{10}H_8SO_4 . H_2O$, ist strahlig krystallinisch, leicht in Wasser löslich, schmeckt herbe, ist gegenüber wasserabspaltenden Agentien sehr beständig und schmilzt bei 106 bis 107°; bei 180° giebt sie unter explosionsartigem Aufkochen ihr Krystallwasser ab; beim Erhitzen im Reagensrohr über freier Flamme entsteht daraus unter Zersetzung Naphtosulton. Das *Kaliumsalz*, aus Naphtosulton und Aetzkali erhalten, krystallisirt nach Neutralisation mit Salzsäure in wasserlöslichen, chlorkaliumhaltigen Krystallen; das *basische Natriumsalz*, $(C_{10}H_6SO_4Na_2)_2 . 3 H_2O$, aus dem Ammonsalz durch Kochen mit überschüssiger Natronlauge erhalten, erscheint aus Natronlauge in Aggregaten kleiner Nädelchen, die in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich sind und stark alkalisch reagiren. — Die Constitution der *α-α-Dichlornaphtaline* ist schon von Atterberg[1]) untersucht worden; Dessen Resultate werden von Erdmann bestätigt, der zugleich zeigt, dafs das bei 107° schmelzende Dichlornaphtalin die 1-5-Verbindung, dasjenige vom Schmelzpunkt 84° die 1-8-Verbindung ist und nicht umgekehrt. Da die disubstituirten Naphtalinderivate sich gröfstentheils in Dichloride überführen lassen, so eignet sich die Darstellung der letzteren besonders zur Ermittelung der

---

1) JB. f. 1876, 406.

Constitution der Naphtylenverbindungen; die zur directen Ueberführung der Naphtylaminsulfosäuren in Dichlornaphtalin angewandte Methode hat Erdmann früher beschrieben [1]). Aus 1,4-Diazonaphtalinsulfosäure läfst sich mittelst Phosphorpentachlorid direct *1,4-Dichlornaphtalin*, $C_{10}H_6Cl_2$, erhalten, welches bei 67 bis 68° schmilzt, in Alkohol schwer, in Eisessig leichter und in Aceton sehr leicht löslich ist, in feinen Nadeln sublimirt und auch beim freiwilligen Verdunsten der Eisessig- und Acetonlösung in gröfseren Nadeln oder Prismen erhalten wird. *1,5-Dichlornaphtalin* läfst sich analog erhalten; es krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in kleinen, bei 107° schmelzenden Blättchen und sublimirt in grofsen, breiten, sehr dünnen Prismen; in dem 20 fachen Volum Eisessig gelöst, liefert es nach Zusatz von $^1/_4$ Vol. 90 procentiger Salpetersäure und Eingiefsen der Mischung in Wasser das *Mononitro*product in glänzenden, schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 142°; durch Anwendung von unverdünnter Salpetersäure und Erhitzen erhält man die bei 244 bis 246° schmelzende *Dinitro*verbindung. — *1,8-Dichlornaphtalin*, vom Schmelzpunkt 84°, wird nicht nach der Methode mittelst Phosphorpentachlorid aus der Diazosulfosäure erhalten; es zeigt sich auch hier, dafs die Periverbindungen des Naphtalins eine Ausnahmestellung einnehmen; die Diazosäure (1-8) liefert bei Anwendung der genannten Methode *Chlornaphtosulton*, $C_{10}H_5ClSO_3$, welches sich gegenüber Alkalien ganz analog dem *Naphtosulton* verhält. — Bezüglich der Constitution der *α-α-Dioxynaphtaline* ist es wahrscheinlich, dafs das α-Naphtohydrochinon ein 1,4-Dioxynaphtalin ist, da es dem Hydrochinon der Benzolreihe sehr ähnlich ist und ferner das entsprechende *α-Naphtochinon* (Schmelzpunkt 125°) sich leicht aus 1-4-Naphtolsulfosäure bildet; es gelang ebensowenig Erdmann, wie früher Cleve (l. c.), ein reines Dioxynaphtalin aus 1,4-Naphtolsulfosäure mit Aetzkali zu erhalten. — *1,5-Dioxynaphtalin* wurde aus 1,5-Naphtolsulfosäure gewonnen; die Umsetzung verläuft glatt in einer viertel Stunde bei 200° (vgl. Bernthsen und Semper) [2]) und ist beendet, wenn ein heraus-

[1]) JB. f. 1887, 757. — [2]) JB. f. 1887, 1493 f.

genommenes Pröbchen mit wässeriger Diazonaphtionsäure eine schön blaue Färbung liefert; die Schmelze wird in Salzsäure und siedendem Wasser gelöst, wonach Dioxynaphtalin in gelblichen Körnern krystallisirt. — *1,8-Dioxynaphtalin* wurde direct aus Naphtosulton (7 g) durch Schmelzen mit Kalihydrat (30 g) und Wasser (10 ccm) im Silbertiegel, Erhitzen in 15 bis 20 Minuten auf 200 bis 230°, Zersetzung der erhaltenen Schmelze mit 160 ccm 13 procentiger Salzsäure, Eingiefsen in $^1/_2$ Liter Wasser, Erhitzen und Filtriren der Lösung in weifsen, bei 140° schmelzenden Nadeln erhalten, welche sich an der Luft etwas grau färben. Es ist in Wasser und Ligroïn schwer, in Aether, Benzol und Toluol leicht löslich, krystallisirt aus Toluol-Ligroïn in Drusen, die aus grofsen Blättern bestehen und bei 137 bis 138° schmelzen, besitzt beifsenden Geschmack und reizt zum Niesen. Die wässerige Lösung giebt mit Diazonaphtionsäure, Eisenchlorid u. m. a. farbige Reactionen. *1,8-Dioxynaphtalinacetat*, $C_{10}H_6(O-C_2H_3O)_2$, durch Erhitzen von Dioxynaphtalin mit überschüssigem Acetylchlorid während einer halben Stunde im Wasserbade, Lösen des Productes in Toluol, Fällen der Verunreinigungen mit Ligroïn und Erkalten des Filtrats erhalten, bildet ein bei 145 bis 147° schmelzendes Krystallpulver; aus seiner siedenden, alkoholischen Lösung wird es durch Fällen mit 2 Vol. Wasser in weifsen, silberglänzenden, bei 147 bis 148° schmelzenden Blättchen gewonnen. — Von den *α-α-Dinitronaphtalinen* ist die 1,4-Verbindung nicht bekannt; dagegen ist das *1,4-Nitronaphtylamin* früher untersucht[1]. — Ueber die Constitution der *Naphtylendiamine* giebt namentlich ihre Synthese aus den Dioxynaphtalinen durch Erhitzen mit Ammon und ihre Umwandlung in Dichlornaphtaline nach Sandmeyer's[2] Methode sicheren Aufschlufs. *1,5-Diamidonaphtalin* wurde aus 1,5-Dinitronaphtalin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in näher angegebener Weise erhalten; das *Chlorhydrat* bildet eine flockige, weifse, in Wasser lösliche Masse, deren Lösung mit verdünnter Schwefelsäure das Sulfat in glänzenden, häufig gegabelten Nadeln, und mit

[1]) JB. f. 1886, 677. — [2]) JB. f. 1884, 467.

Ammon die freie Base in feinen, weifsen Nädelchen liefert [vgl. Aguiar[1]), Ewer und Pick[2]) (Patent)]. Aus dem Diamidonaphtalin (1,5) konnte Aguiar (l. c.) keine Diazoverbindung erhalten; eine solche läfst sich jedoch glatt bereiten[3]), wenn man in eiskalter, sehr stark saurer Lösung arbeitet, wie auch Erdmann näher angiebt; das Product liefs sich in 1,5-Dichlornaphtalin überführen. *1,8-Diamidonaphtalin* wurde aus reinem 1,8-Dinitronaphtalin vom Schmelzpunkt 169 bis 170° durch Reduction erhalten; dieselbe verläuft hier viel heftiger als bei der isomeren Verbindung. Diese Amidoverbindung und ihre Salze sind früher von Aguiar[4]) beschrieben; dieselbe Base entsteht aus Dioxynaphtalin (1,8) mit Ammon durch Erhitzen im Rohr; der Rohrinhalt liefert nach Verdünnen mit Wasser, Extraction mit Aether, Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium, Abfiltriren und Versetzen des Filtrats mit ätherischer Schwefelsäurelösung *1,8-Naphtylendiaminsulfat*, $C_{10}H_{12}N_2SO_4$, welches nach dem Umkrystallisiren hellrothe Warzen bildet. Die concentrirte Lösung des reinen Sulfats liefert in der Kälte mit Ammon oder Natron versetzt, die krystallisirte Base, die anfangs als Oel ausgefällt wird; die wässerig-alkoholische Lösung scheidet im Vacuum über Schwefelsäure die Base in schönen, centimeterlangen, spröden, weifsen, bei 67° schmelzenden Nadeln aus. Das Sulfat in kalt gesättigter Lösung liefert mit einigen Tropfen Natriumnitratlösung einen Brei von rothen Kryställchen, welche sich aus Benzol umkrystallisiren lassen, die Formel $C_{10}H_7N_3$ besitzen und nichts (vgl. Aguiar) mit den eigentlichen Diazoverbindungen zu thun haben; es scheint hier ein *Naphtylendiazoïmid*, $C_{10}H_6{-}N{=}N{-}NH$ (Ring), vorzuliegen. 1,8-Naphtylendiamin läfst sich nur äufserst schwierig diazotiren und ist seine Tetrazoverbindung aufserordentlich zersetzlich; die Azoverbindung liefs sich in 1,8-Dichlornaphtalin überführen, doch war die Ausbeute an dieser Verbindung nur eine geringe.

---

1) JB. f. 1874, 702. — 2) P. A. Nr. 50595, E. 2093. III; vgl. Lange, Chemikerzeit. 1888, 850. — 3) D. R.-P. Nr. 39954, 9./11. 1886. — 4) A. a. O.

Derselbe und R. Kirchhoff[1]) haben *disubstituirte Naphtaline* aus den isomeren *Monochlorphenylparaconsäuren* dargestellt. In der gleichen Weise, wie *α-Naphtol* aus der Phenylparaconsäure durch Destillation entsteht[2]), erhielten Sie aus drei Chlorphenylparaconsäuren, welche durch Condensation der drei isomeren Chlorbenzaldehyde mit Bernsteinsäure erhalten waren, bei der Destillation drei *Monochlor-α-naphtole*, welche mit Phosphorpentachlorid drei Dichlornaphtaline lieferten. Die Constitution der erhaltenen Verbindungen ist nach ihrer Entstehungsweise klar; nur die *m-Chlorphenylparaconsäure* kann theoretisch zwei verschiedene Chlornaphtole liefern: 3-Chlor-8-naphtol oder 1-Chlor-8-naphtol; nur ein Chlornaphtol wurde erhalten, welches die Constitution 3-8- besitzt, da das zugehörige Dichlornaphtalin von der Periverbindung verschieden ist und sich aus β-Naphtalinsulfosäure erhalten läfst. — Von den *Monochlorbenzaldehyden* wurden die o- und p-Verbindungen aus *o-* und *p-Toluidin* dargestellt, indem diese nach Sandmeyer[3]) in Chlortoluole, letztere, durch Einleiten von Chlor in der Siedehitze, in Chlorbenzalchloride überführt und diese unter Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure[4]) behandelt wurde. Der *o-* sowie *p-Monochlorbenzaldehyd* siedete bei 213 bis 214°; der *m-Monochlorbenzaldehyd*, aus *m-Amidobenzaldehyd* nach Sandmeyer erhalten, bei 210 bis 211°. Die *Chlorphenylparaconsäuren* wurden durch Erhitzen von molekularen Mengen von Chlorbenzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und frisch geschmolzenem Kaliumacetat während sechs Stunden auf 120° erhalten, nachdem die Reaction bei 140° eingeleitet war; man treibt dann Chlorbenzaldehyd und Essigsäure mit Wasserdampf ab, verdünnt den Rückstand stark mit Wasser, filtrirt und scheidet aus dem Filtrat die *Chlorphenylparaconsäure* mit Salzsäure aus; die Säure wird nach Jayne's[5]) und Erdmann's[6]) Verfahren gereinigt. *o-Monochlorphenylparaconsäure*, $(C_{11}H_9ClO_4)_2 . 3 H_2O$, zeigt, aus heifsem Wasser krystallisirt, feine Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 146 bis 147°; 1,4 Thle. lösen sich in 100 Thln. Wasser bei 100°. Sie bildet ein in heifsem

[1]) Ann. Chem. 247, 366. — [2]) JB. f. 1885, 1278. — [3]) JB. f. 1884, 467. — [4]) Anschütz, JB. f. 1884, 474. — [5]) JB. f. 1882, 958. — [6]) JB. f. 1885, 1545.

Wasser lösliches Silbersalz und ein in kleinen Prismen krystallisirendes Barytsalz. *p-Monochlorphenylparaconsäure*, $(C_{11}H_9ClO)_2 . H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, flockigen, weifsen Massen vom Schmelzpunkt 119 bis 120°; 1 Thl. wird in 100 Thln. Wasser bei 100° und 500 Thln. Wasser bei 16° gelöst. *m-Monochlorphenylparaconsäure* krystallisirt aus heifser, wässeriger Lösung in wasserhellen, bei 160 bis 161° schmelzenden Prismen; 1 Thl. ist in ca. 100 Thln. Wasser löslich. — *4, 8-Monochlornaphtol*, $C_{10}H_7ClO$, wurde durch rasche Destillation der o-Chlorphenylparaconsäure gewonnen; das alkalisch gemachte, mit Wasser stark verdünnte, unreine Destillat wurde durch ein mehrfach gelegtes nasses Filter filtrirt, und die klare, alkalische Lösung dann mit Kohlensäure übersättigt, wobei das *Chlornaphtol* in feinen, schwach gefärbten, voluminösen Nädelchen ausfällt; 30 g rohe *o-Monochlorphenylparaconsäure* lieferten 8 g Chlornaphtol, welches in Wasser schwer, in Schwefelkohlenstoff leichter löslich ist; aus dem letztgenannten Lösungsmittel wird es in gelblichen Blättchen von dem Schmelzpunkt 131,5° erhalten; es besitzt einen charakteristischen Geruch und brennenden Geschmack, giebt mit Diazonaphtalinsulfosäure in alkalischer Lösung dieselbe Färbung wie α-Naphtol und mit Eisenchlorid eine gelblichweifse Fällung. Mit *Acetylchlorid* entsteht daraus beim Kochen *Monochlornaphtylacetat*, $C_{10}H_6Cl-O-COCH_3$, blätterige, weifse, in Alkohol lösliche, bei 53° schmelzende Krystalle. Mit der molekularen Menge Pikrinsäure entsteht, wenn beide in Chloroformlösung angewandt werden, eine blutrothe Flüssigkeit, die sogleich zu einem aus feinen, orangefarbenen Nädelchen bestehenden Krystallbrei von dem *Pikrat*, $C_{10}H_6Cl, OH . C_6H_2(NO_2)_3OH$, erstarrt; Schmelzpunkt des Pikrats 160°. — *2, 8-Monochlornaphtol*, durch Destillation von p-Chlorphenylparaconsäure erhalten, krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, dünnen, weifsen Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in kleinen, feinen, schwach bräunlich gefärbten, bei 123° schmelzenden Nädelchen, riecht schwach jodoformartig, schmeckt brennend und giebt mit Diazonaphtalinsulfosäure eine Reaction, wie die 4-8-Verbindung; die gelbweifse Fällung mit Eisenchlorid wird bald violett. Das *Acetat* der 2, 8-Verbin-

dung wurde nur als Oel erhalten; das *Pikrat* bildet orangerothe, seideglänzende Nadeln von dem Schmelzpunkt 139°. Mit Chlorcalciumammoniak im Rohre auf 260° mehrere Stunden erhitzt, geht das *2-Chlor-8-naphtol* zum Theil in *2, 8-Monochlornaphtylamin*, $C_{10}H_6Cl-NH_2$, über, dessen Chlorhydrat feine Blättchen bildet, welche bei 235 bis 239° schmelzen und mit Platinchlorid ein nadelförmiges Doppelsalz geben; die freie Base riecht stark nach Naphtylamin, sie wurde nicht fest erhalten und fluorescirte in ätherischer Lösung schön blauviolett. *3, 8-Monochlornaphtol*, aus *m-Monochlorphenylparaconsäure* durch Destillation in geringer Menge gewonnen, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in langen, weifsen, bei 94° schmelzenden Prismen, die am Lichte bald grauviolett werden; ihr gelblicher Eisenchloridniederschlag wird bald grauviolett und braun. Das entsprechende *Acetat*, $C_{10}H_6Cl-O-COCH_3$, wurde aus Chlornaphtol und Essigsäureanhydrid durch Kochen bereitet und nach Reinigung aus Alkohol-Aether in farblosen, bei 47° schmelzenden, rhombischen Tafeln erhalten; das *Pikrat* bildet feine, gelbrothe, seideglänzende, bei 165° schmelzende Nadeln. — Die *Dichlornaphtaline*, $C_{10}H_6Cl_2$, werden durch Destillation mit Phosphorpentachlorid aus den genannten Chlornaphtolen erhalten; *4, 8-Dichlornaphtalin* wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, es bildet kleine, bei 107° schmelzende Nädelchen und ist identisch mit dem von Erdmann (S. 914) erwähnten 1-5-Dichlornaphtalin. — *2, 8-Dichlornaphtalin* läfst sich auch in geringer Menge durch Diazotiren von 2, 8-Chlornaphtylamin bei Gegenwart von Cuprochlorid gewinnen, in mikroskopischen Prismen oder, aus Eisessig krystallisirt, kleinen Nadeln, die bei 61,5° schmelzen. *3, 8-Dichlornaphtalin* krystallisirt aus Alkohol in langen, weifsen, seideglänzenden, bei 48° schmelzenden Nadeln.

Tilden und Armstrong [1]) berichteten über *isomere Naphtalinderivate*; Sie haben das Verhalten der Chlornaphtalinsulfosäuren beim Erhitzen studirt, um zu bestimmen, wie und auf welchem Wege sie in isomere Formen übergehen. Die vier isomeren Modificationen der *β-Naphtylaminsulfosäure* wurden

[1]) Chem. News 58, 295; über Dichlornaphtalin vgl. JB. f. 1886, 651 ff.; Erdmann und Kirchhoff, diesen JB.: oben.

nach Sandmeyer's Methode[1]) in die entsprechenden *Chlornaphtalinsulfosäuren* übergeführt, welche bei Destillation mit Phosphorpentachlorid die entsprechenden Dichlornaphtaline lieferten:

β-Naphtylamin-sulfosäure	Sulfochloride Schmelzpunkt	Dichlornaphtaline Schmelzpunkt
α (Badische)	129°	63,5° (Θ')
β (Brönner)	109°	135° (ε)
γ (Dahl)	70°	48° (η)
δ (Bayer u. Duisberg) . . .	86°	114° (δ)

Während die gewöhnliche ebene Structurformel 10 *isomere Dichlornaphtaline* erklärt, kann eine stereometrische Structurformel, übereinstimmend mit der von Herrmann bei der Benzolformel (S. 831) angewandten Methode construirt werden, welche 16 solcher Derivate voraussetzt; 12 derselben sind bekannt geworden. Von diesen sind die β-, ζ- und γ-Verbindungen die drei möglichen α-α-Derivate; *β-Dichlornaphtalin* ist die $\alpha^1 : \alpha^4$-Modification, γ ist die 1:4'- und ζ die 1:1'-Modification; zu den *β-β-Dichlornaphtalinen* gehören δ- und ε-Dichlornaphtalin; das letztere ist die symmetrische 2:3'-Modification, das erstere ist das 2:2'-Derivat. Zu den α-β-Dichlornaphtalinen, von welchen vier möglich sind, gehören η-Dichlornaphtalin (1:2') und Θ'-Dichlornaphtalin (1:3'). Θ-Dichlornaphtalin von dem Schmelzpunkt 61,5° ist entweder die 1:2- oder die 1:3-Modification; α-Dichlornaphtalin ist β^2, β^3-Dichlornaphtalin. ϰ-Dichlornaphtalin ist wahrscheinlich nicht existirend; vielleicht gilt dies auch für die ι-Verbindung; die Darstellungsweisen scheinen für diese Ansicht zu sprechen. — Die Untersuchung der *Dichlornaphtalinsulfosäuren* ergab das Hauptresultat, dafs das bei 34° schmelzende *Dichlornaphtalin* zwei, vielleicht drei isomere Sulfosäuren liefert; das *Sulfochlorid* der einen Säure krystallisirt in kleinen, bei 168° schmelzenden Prismen, das Sulfochlorid der anderen in dicken Prismen, welche bei 105° schmelzen. Auch die von Widmann[2]) durch Chlorirung von *Naphtalin-α- und -β-sulfochlorid* erhaltenen *Dichlornaphtalinsulfosäuren* wurden untersucht; diejenige aus dem β-Sulfochlorid lieferte bei der Hydrolyse β-, die von dem α-Sulfochlorid

---

[1]) JB. f. 1884, 467. — [2]) JB. f. 1879, 765 ff.

Θ-Naphtalinsulfochlorid von dem Schmelzpunkt 61,5°. Tilden und Armstrong halten es gegenüber Erdmann und Kirchhoff[1]) für wahrscheinlich, dafs das Naphtolhydroxyl von der COH-Gruppe des Aldehyds und nicht von der einen Carboxylgruppe der Bernsteinsäure (siehe Erdmann und Kirchhoff, l. c.) derivirt ist; dann wird die η-Verbindung das 1:2'- und die Θ-Verbindung das 1:3-Derivat sein.

J. Guareschi[2]) berichtet über *β-Monochlor-α-bromnaphtalin*, $C_{10}H_6ClBr$; diese Verbindung wurde erhalten, indem 40 g β-Monochlornaphtalin vom Schmelzpunkt 58 bis 59° unter Abkühlung mit 13,5 ccm Brom behandelt wurden. Ueberschüssiges Brom wird durch einen Luftstrom ausgetrieben; die Masse erstarrt dann allmählich krystallinisch und schliefst ein öliges Product ein. Nach Abgiefsen und Umkrystallisiren aus Alkohol von 90 Proc. erhält man das *β-Chlor-α-bromnaphtalin* in farblosen, bei 68 bis 69° schmelzenden Krystallen, welche platte Nadeln oder Blättchen bilden und in platten Nadeln sublimiren; die Krystalle sind in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich und verflüchtigen sich mit Wasserdampf; ihr Siedepunkt ist 275 bis 280° (745 mm). — Durch Ausziehen des zum Abpressen der Verbindung angewandten Papiers mit Aether, Abdampfen des letzteren, Waschen des Rückstandes mit verdünnter Natronlauge, Trocknen und fractionirte Destillation wurde zwischen 280 bis 295° etwas mehr von der oben erwähnten Verbindung erhalten; die höheren Fractionen lieferten nach wiederholten Destillationen eine bei 307 bis 314° (meistens bei 310 bis 314°) siedende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung keine Krystalle lieferte. Diese Flüssigkeit ist *β-Monochlorbromnaphtalin*, welches farblos, sehr leicht in Aether löslich und mit Wasserdampf destillirbar ist. — Das krystallisirbare *β-Chlor-α-bromnaphtalin* (5,6 g) lieferte durch Oxydation mit Chromsäure (11 g) und Eisessig (210 ccm, von welchen 110 ccm zur Lösung der Verbindung angewandt wurden) nach ³/₄ stündigem Erhitzen im Wasserbade, Verdünnen mit 8 bis 10 Vol.

---

[1]) Dieser JB., S. 917. — [2]) Ann. chim. farm. [4] 8, 106; vgl. JB. f. 1887, 758.

Wasser, Filtriren, Verdampfen zur Trockne und Wiederholen dieser Operationen ein Product, welches nach Kochen mit Soda, Filtriren, Eindampfen, Ansäuern mit Schwefelsäure, Extraction mit Aether und Umkrystallisation des von der Aetherlösung erhaltenen Verdunstungsrückstandes aus Chloroform weifse, bei 147 bis 148° schmelzende, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln (1,5 bis 1,8 g) lieferte, welche aus *β-Monochlorphtalsäure*, $C_6H_3Cl(COOH)_2$, bestehen. Die mit Ammon neutralisirte Lösung der Säure liefert mit Chlorbaryum in der Kälte keinen Niederschlag; erst bei 60 bis 70° scheidet sich das *Baryumsalz* in Blättchen und platten Nadeln aus, welche bei 120 bis 130° getrocknet die Formel $C_6H_3Cl(CO_2)_2Ba$ besitzen. Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit, aus welcher die erwähnte Säure extrahirt war, enthielt viel Brom; doch war keine α-Monobromphtalsäure gebildet worden; in einigen Operationen entstand eine geringe Menge einer bei 174 bis 175° schmelzenden, bromhaltigen Säure, deren Calciumsalz in Wasser wenig löslich war. Die Untersuchungen zeigen, dafs das bei 68 bis 69° schmelzende *β-Chlorbromnaphtalin* das Chlor in einem, das Brom in einem anderen Kern enthält und daher *β-Monochlor-α-bromnaphtalin* ist. Der bromhaltige Kern wird hier, ebenso wie bei dem bei 67° schmelzenden α-Chlorid-α-bromnaphtalin [1]), leichter oxydirt.

F. Quincke [2]) untersuchte *Reactionsproducte des Acenaphtens* mit Salpetersäure und einige Derivate derselben. Zur Nitrirung wurde Acenaphten (80 g) in Eisessig (1 kg) gelöst und die erkaltete Lösung in abgerauchte Salpetersäure (50 ccm) langsam eingegossen; alsbald wurden gelbe Krystalle (40 g), später, durch Abgiefsen der Lösung in kaltes Wasser, ein hellgelber Niederschlag (80 g) gewonnen. Mit Ligroïn liefs sich aus beiden Producten *Mononitroacenaphten*, $C_{10}H_5(NO_2)(CH_2)_2$ [3]) (50 g), ausziehen, welches bei 101 bis 102° schmilzt, in gelben, strahlenförmig erstarrenden Tröpfchen destillirt und durch Kochen mit Salpetersäure (spec.

[1]) Vgl. JB. f. 1887, 758. — [2]) Ber. 1888, 1454; vgl. Bamberger und Philip, JB. f. 1887, 734; Bamberger und Lodter, JB. f. 1887, 709; Graebe, JB. f. 1887, 736; Quincke, JB. f. 1887, 736. — [3]) Jandrier, JB. f. 1887, 777.

Gewicht 1,2) Nitro-γ-naphtochinon und Nitronaphtalsäure liefert. *Dinitroacenaphten*, $C_{12}H_8(NO_2)_2$, wurde aus dem vom Ligroïn ungelösten Product durch Krystallisation aus Eisessig oder Alkohol oder aus Toluol in gelben, gegen 206° unter Verkohlung schmelzenden Nadeln erhalten; es scheint mit einer von Berthelot dargestellten Nitroverbindung identisch zu sein. — Durch Reduction der Mononitroverbindung mit Zinn und Salzsäure im Wasserbade, Zusatz von Alkali und Destillation mit Wasserdampf wurde *Monoamidoacenaphten*, $C_{12}H_9NH_2$, erhalten, welches von etwas rückgebildetem Acenaphten durch Lösen in Salzsäure, Abtreiben des Acenaphtens mit Wasserdampf und Fällen mit Kali gereinigt wurde. Es bildet bei 108° schmelzende Nadeln, die mit Chloroform und alkoholischem Kali Isonitrilreaction zeigen. Die Salze sind meistens schwer löslich. Das *Pikrat* bildet gelbe Nadeln, die sich leicht bräunen; das Chlorhydrat, aus salzsaurer Lösung durch concentrirte Salzsäure gefällt, feine, nadelförmige, nicht rein weifse Nadeln; das *Platindoppelsalz* röthlichgelbe Nadeln. Das *Zinndoppelsalz*, $C_{12}H_9(NH_2) . HCl . SnCl_2$, welches bei der Darstellung des Amins entsteht, bildet braunrothe, prismatische Krystalle. Die *Monoacetylverbindung*, aus dem Amin durch Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid, Waschen mit Wasser und Krystallisation aus Alkohol dargestellt, zeigt dunkelgelbe Blättchen vom Schmelzp. 176°. Die *Diacetylverbindung* $C_{12}H_9N(C_2H_3O)_2$ entsteht *allein* aus dem Amin mit Essigsäureanhydrid; sie bildet nach der Krystallisation aus Alkohol hellbraune, bei 122° schmelzende Flitter. Die *Monobenzoylverbindung*, aus dem Amin und Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid erhalten, bildet seideglänzende, schwach gelbliche Nadeln, die bei 210° schmelzen. Der *Thioharnstoff*, $CS(C_{12}H_9NH)_2$, wurde aus dem Amin durch Kochen mit Schwefelkohlenstoff und Umkrystallisiren aus Toluol als feine, asbestartige, schwach gelb oder violett gefärbte, bei 192° schmelzende Nadeln gewonnen; mit Anilin gekocht, giebt er Diphenylsulfoharnstoff und Monoamidoacenaphten. Das *Senföl*, $C_{12}H_9NCS$, wurde durch Kochen des Amins mit Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali und Umkrystallisation aus Alkohol als braune, bei 96° schmelzende, glänzende Blättchen erhalten.

Diamidoacenaphten, $C_{12}H_8(NH_2)_2$, wird durch Reduction des Dinitronaphtens mit Zinn und Salzsäure oder mit gewöhnlichem Phosphor und Jodwasserstoffsäure im Rohre bei 100° als Salze bereitet; doch verringert sich die Ausbeute bei der Weiterverarbeitung sehr, und die mit Alkali gefällten weifsen Nädelchen des Amins zersetzen sich sogleich, während sie abfiltrirt werden. Das *pikrinsaure Salz* bildet unbeständige, gelbe Nadeln; das *Chlorhydrat*, $C_{12}H_8(NH_2)_2 . 2HCl$, war schwach bräunlich und lieferte mit *Platinchlorid* hellgelbe Krystalle, die bald zersetzt wurden. Das *Jodhydrat* färbt sich rasch braun und violett an der Luft. Mit Oxydationsmitteln, am besten mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 (600 ccm), lieferte das Mononitroacenaphten oder besser das Acenaphten (30 g) beim Kochen am Rückflufskühler bis zum Aufhören der Gasentwickelung *Mononitronaphtalsäure*, $C_{10}H_5(NO_2)(COOH)_2$, welche sich mittelst Natronlauge oder Baryumcarbonat ausziehen läfst, neben *Mononitro-γ-naphtochinon*, $C_{10}H_5O_2(NO_2)$. Die Nitronaphtalsäure wird aus der Natronlösung durch Salzsäure gefällt; sie bildet feine, gelbe, in Aether, Alkohol und Ligroïn kaum, in Eisessig bei stärkerem Kochen leicht lösliche Nadeln, die sich bei 140 bis 150° zersetzen, indem sie dann theilweise den Schmelzpunkt des *Anhydrids*, 220°, zeigen, welches sublimirt. Die Salze sind leicht löslich; das *Silbersalz* bildet gelbe Nadeln, das *Baryumsalz* rothbraune, das *Calciumsalz* gelbe Blättchen und das *Ammonsalz* gelbe Nadeln; die beiden letzteren enthalten 1 Mol. Wasser. — Das *Mononitro-γ-naphtochinon* bildet gelbrothe, in Alkohol und Eisessig lösliche Nadeln, die bei 208° schmelzen. Es gelang nicht, durch Reduction ein analysirbares Hydrochinon zu isoliren; dagegen wurde durch Stehen mit Anilin *Mononitro-γ-naphtochinonanilid*, $(C_6H_5NH)C_{10}H_4(NO_2)O_2$, gebildet und aus der abfiltrirten Lösung durch Salzsäure in rothbraunen, in Eisessig löslichen Flocken gefällt; aus der Eisessiglösung wurden durch Fällen mit Wasser dunkelviolette Nädelchen gewonnen, die bei 128° unter Zersetzung schmolzen. Aus dem Nitrochinon entstehen durch Kochen mit weingeistigem Diphenylamin und Fällen mit Salzsäure grüne Flocken der *Diphenylaminverbindung*,

$(C_{12}H_{10}N)C_{10}H_4(NO_2)O_2$, die in Alkohol, Eisessig und Ligroïn, weniger in Aether löslich sind und unter 80° sich zersetzen.

L. Lucas[1]) hat gefunden, dafs höher substituirte *Anthracenhydrüre*, als die seinerzeit von Gräbe und Liebermann[2]) erhaltenen, sich durch Vermehrung des Phosphors und Erhöhung der Temperatur bei der Einwirkung von Phosphor und Jodwasserstoffsäure auf Anthracen erhalten lassen. $1^1/_2$ g reines Anthracen mit $1^1/_2$ g rothem Phosphor und etwa 8 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,7) 12 Stunden lang auf 250° erhitzt, lieferten nach Abpressen zwischen Filtrirpapier einen in gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslichen weifsen Körper, welcher, aus Alkohol oder Aceton umkrystallisirt, farblose Blättchen, bestehend aus einem *Perhydroanthracen*, $C_{14}H_{24}$, lieferte. Diese Verbindung ist mit Wasserdämpfen flüchtig, schmilzt bei 88°, siedet bei circa 270°, ist beständig gegen Brom in Schwefelkohlenstoff und wird von Chromsäure nicht zu Anthrachinon oxydirt, sondern vollständig verbrannt. Erhitzt man nur fünf bis sechs Stunden auf 250°, so erhält man ein Gemenge von einem flüssigen und einem festen *Kohlenwasserstoff*; der erstere tritt in gröfster Menge auf. Nach Reinigung und Destillation der flüssigen Theile erhielt Lucas aus dem bei 280 bis 285° übergehenden Antheil schöne, durchsichtige Krystalle, die nach Abpressen und Krystallisation aus Alkohol bei 52 bis 53° schmolzen. Der Kohlenwasserstoff besitzt wahrscheinlich die Formel $C_{14}H_{20}$; beim Ueberleiten über glühenden Bimsstein liefern diese Kohlenwasserstoffe *Anthracen*; durch Oxydation mittelst Chromsäure liefern sie jedoch kein Anthrachinon.

L. Brugnatelli[3]) untersuchte das *Pyren*, $C_{10}H_6 . C_6H_4$, krystallographisch, wobei die bisherigen Beobachtungen[4]) vervollständigt wurden. Die Verbindung krystallisirt monoklinisch; $a : b : c = 1,4683 : 1 : 1,7809$; $\beta = 79^0 6' 55''$; folgende Formen wurden beobachtet: $c = (001)$; $p = (110)$; $r = (\bar{1}01)$. Winkel:

---

[1]) Ber. 1888, 2510. — [2]) JB. f. 1868, 393; f. 1869, 491; f. 1871, 487. — [3]) Zeitschr. Kryst. 14, 527 (Ausz.). — [4]) Vgl. Zeitschr. Kryst. 1884, 9, 91, in den JB. nicht übergegangen.

(001):($\bar{1}$10) = 96° 10,5′; (001):($\bar{1}$01) = 57° 5′; (110):($\bar{1}$10) = 69° 29′; ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$01) = 65° 35′. Durch langsame Verdampfung aus Benzol entstehen säulenförmige Krystalle: (110), (001), durch rasche Abkühlung einer gesättigten Benzollösung tafelige Krystalle, (001), (110), ($\bar{1}$01). Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach (001), die optische Axenebene normal zur Symmetrieebene.

H. Sachse[1]) beschreibt einige Derivate des *Dianthryls*[2]). *Dianthryltetrahydrür*, $C_{28}H_{18}.H_4$, wurde durch Kochen von Dianthryl (2 g) und vierprocentigem Natriumamalgam (150 g) mit Alkohol am Rückflufskühler und Krystallisation des Productes aus Benzol in weifsen, prismatischen, bei 248 bis 249° schmelzenden Nadeln erhalten. Die Verbindung riecht beim Sublimiren nach Anthracenhydrür; sie ist in Alkohol schwer löslich und liefert, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° erhitzt, *Anthracendihydrür*, mit dem sie wahrscheinlich analog constituirt ist: $C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4{-}CH{-}CH{-}C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4$. Mit Brom giebt sie, in Schwefelkohlenstoff gelöst, *Dibromanthracen*. Das von Gimbel[3]) untersuchte *Diamidodianthryl* liefs sich nicht in ein Anthramin umwandeln, dessen Amidogruppe sich am Mittelkohlenstoff befunden hätte. — *Dinitroanthryl* in siedendem Eisessig lieferte beim tropfenweisen Zusatz von Brom in Eisessig *Dibromdianthryl*, $C_{28}H_{16}Br_2$, welches aus Benzol in lichtempfindlichen, citronengelben Blättchen krystallisirt und weit über 300° schmilzt; diese Reaction spricht für die zweite der von Gimbel (l. c.) für Dinitrodianthryl gegebenen Formeln. *Dichlordianthryl*, $C_{28}H_{16}Cl_2$, durch Erhitzen von Dinitrodianthryl mit Salzsäure (1,19) im Rohre auf 180° erhalten, krystallisirt aus Eisessig in goldglänzenden, verfilzten, lichtempfindlichen Nadeln, die ziemlich leicht in Benzol, schwer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol sich lösen und bei 300° noch nicht schmelzen. — Das Dinitrodianthryl verhält sich demnach gegen Salzsäure wie die gewöhnlichen Nitroverbindungen.

---

[1]) Ber. 1888, 2512; vgl. diesen JB., S. 955. — [2]) JB. f. 1885, 1653 (Dianthranyl). — [3]) JB. f. 1887, 739 f.



